

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-251676
 (43)Date of publication of application : 14.09.2000

(51)Int.Cl.

H01J 9/02
 H01J 1/316
 H01J 29/04
 H01J 31/12
 // C07F 1/08
 C07F 3/06
 C07F 15/00

(21)Application number : 11-048133

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 25.02.1999

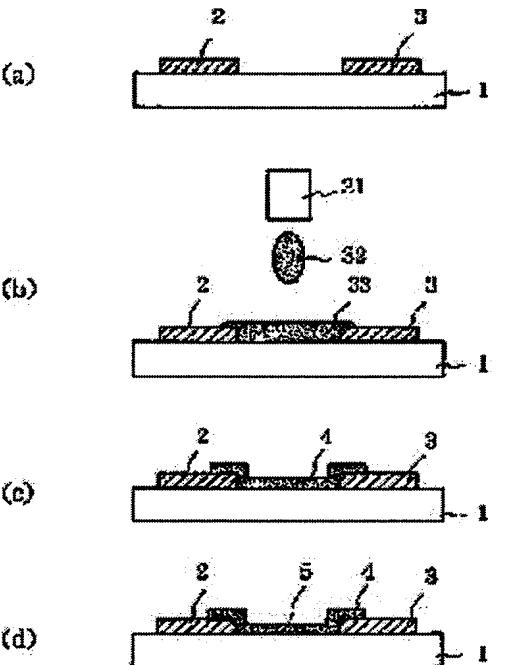
(72)Inventor : IWAKI TAKASHI
KOBAYASHI TATSU

(54) METAL CONTAINING AQUEOUS SOLUTION FOR MANUFACTURING ELECTRON EMISSION ELEMENT, THE ELECTRON EMISSION ELEMENT USING THE SAME, ELECTRON SOURCE, IMAGE FORMING DEVICE AND MANUFACTURE OF THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture plural electron emission elements on a substrate having a large area, with a simple process.

SOLUTION: Element electrodes 2, 3 are formed on an insulating substrate 1, a thin film 33 is formed by applying a droplet 32 of a metal containing aqueous solution comprising a metal chelate complex, a water-soluble high polymer, water-soluble polyhydric alcohol, water-soluble monohydric alcohol and aminoalcohol between the element electrodes 2, 3 by an ink jet method, and the thin film 33 is dried and baked. Thereby, a conductive film 4 is formed, and an electron emission part 5 is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-251676

(P2000-251676A)

(43)公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 J 9/02
1/316
29/04
31/12
// C 07 F 1/08

識別記号

F I

H 01 J 9/02
1/30
29/04
31/12
C 07 F 1/08

テ-マコ-ト(参考)
E 4 H 0 4 8
E 4 H 0 5 0
5 C 0 3 1
C 5 C 0 3 6
C

審査請求 未請求 請求項の数31 OL (全28頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-48133

(22)出願日

平成11年2月25日 (1999.2.25)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 岩城 孝志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 小林 辰

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

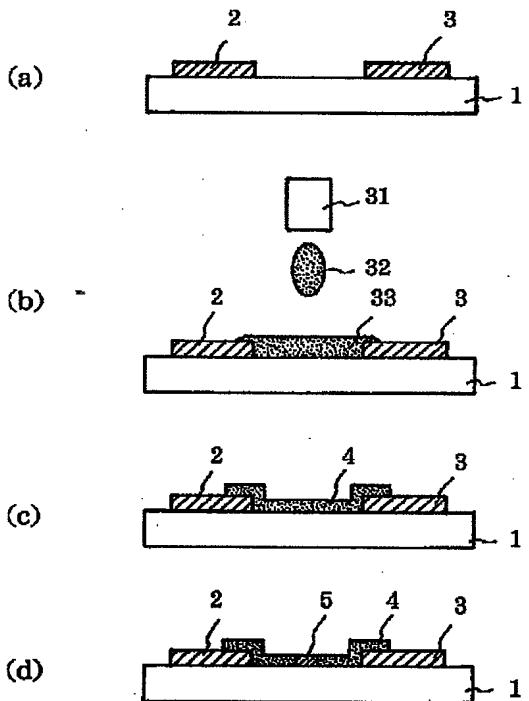
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子放出素子製造用金属含有水溶液、該金属含有水溶液を用いた電子放出素子、電子源、画像形成装置、及びこれらの製造方法

(57)【要約】

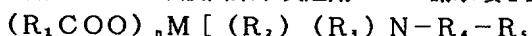
【課題】 大面積の基板上に複数の電子放出素子を簡便な工程で製造する。

【解決手段】 絶縁性基板1上に、素子電極2、3を形成し、該素子電極2、3間に、金属キレート錯体、水溶性高分子、水溶性多価アルコール、水溶性一価アルコール、アミノアルコールからなる金属含有水溶液の液滴32をインクジェット方式により付与して薄膜33とし、該薄膜を乾燥し、焼成することにより導電性膜4を形成し、電子放出部5を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属キレート錯体、水溶性高分子、水溶性多価アルコール、水溶性一価アルコール及びアミノアルコールからなることを特徴とする電子放出素子製造用*



[但し、R₁は水素原子、または炭素原子数1～4のアルキル基、R₂、R₃、R₅、R₇は水素原子、または炭素原子数1～2のアルキル基を表わし、R₂とR₃、あるいはR₅とR₇とは結合していてもよい。R₄～R₆は-(C_{H₂})_n-C(R₆)(R₇)-(C_{H₂})_m-、あるいは、R₄、R₅单独で結合して環状基であってもよい。(R₂)(R₃)N-R₄またはR₅-N(R₆)(R₇)は環状に結合されていてもよい。また、(R₂)(R₃)N-R₄-R₅またはR₄-R₅-N(R₆)(R₇)は環状に結合されていてもよい。R₆、R₇は水素原子、水酸基、または炭素原子数1～4のアルキル基を表わす。n、mは1～4の整数、pは0または1、qは0～4の整数を示し、Mは金属を表す。]

【請求項3】 前記金属キレート錯体の金属が白金族元素である請求項1または2記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項4】 前記金属キレート錯体の金属がバラジウムである請求項1～3のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項5】 前記(1)式で表わされる金属キレート錯体において、-R₄-R₅-が-C_{H₂}-C_{H₂}-である請求項2～4のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項6】 前記(1)式で表わされる金属キレート錯体において、-R₄-R₅-が-(C_{H₂})_n-C(R₆)(R₇)-(C_{H₂})_m-である請求項2～4のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項7】 前記(1)式で表わされる金属キレート錯体において、-R₄-R₅-が1, 2-フェニレン、1, 2-シクロヘキシレン、2, 3-ナフチレン、1, 8-ナフチレン、1-メチレン-2-フェニレンのいずれかである請求項2～4のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項8】 前記(1)式で表される金属キレート錯体において、(R₂)(R₃)N-R₄またはR₅-N(R₆)(R₇)が2-ビリジルである請求項2～4のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項9】 前記(1)式で表される金属キレート錯体において、(R₂)(R₃)N-R₄-R₅またはR₄-R₅-N(R₆)(R₇)が1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-8-イルである請求項2～4のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項10】 金属含有量が0.1重量%～2重量%である請求項1～9のいずれかに記載の電子放出素子製

* 金属含有水溶液。

【請求項2】 前記金属キレート錯体が下記(1)式で表される金属-ジアミン系錯体またはその水和物である請求項1記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。



造用金属含有水溶液。

【請求項11】 前記水溶性高分子が部分エステル化ボリビニルアルコールである請求項1～10のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項12】 前記水溶性多価アルコールが炭素数2～4の常温で液体の多価アルコールである請求項1～11のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項13】 前記水溶性多価アルコールがエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンのうちのいずれかである請求項1～12のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項14】 前記水溶性一価アルコールが炭素数1～4の常温で液体の一価アルコールである請求項1～13のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項15】 前記水溶性一価アルコールがメタノール、エタノール、1-ブロバノール、2-ブロバノール、2-ブタノールのうちのいずれかである請求項1～14のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項16】 前記アミノアルコールが炭素原子を3～5個含む請求項1～15のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項17】 前記アミノアルコールがトリスヒドロキシメチルアミノメタンである請求項1～16のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液。

【請求項18】 基板上に一対の素子電極を形成する工程と、該基板上に請求項1～17のいずれかに記載の電子放出素子製造用金属含有水溶液を付与して該素子電極のそれぞれに接する薄膜を形成する工程と、加熱焼成によって該薄膜を導電性膜とする工程と、該導電性膜に電子放出部を形成する工程と、を少なくとも有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項19】 前記の金属含有水溶液を基板に付与する工程が、該金属含有水溶液の液滴を基板に付与する工程である請求項18項記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項20】 前記の金属含有水溶液の液滴付与手段がインクジェット方式である請求項19記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項21】 前記インクジェット方式がバブルジェット方式である請求項20記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項22】 請求項18～21のいずれかの電子放

出素子の製造方法によって製造されたことを特徴とする電子放出素子。

【請求項23】 上記素子電極が同一面上に配置された平面型の素子である請求項22記載の電子放出素子。

【請求項24】 上記電子放出素子が、表面伝導型電子放出素子である請求項22または23に記載の電子放出素子。

【請求項25】 請求項22～24のいずれかに記載の電子放出素子を複数個並列に配置し結線してなる素子行を少なくとも1行以上有し、各素子を駆動するための配線が梯子状配置されていることを特徴とする電子源。

【請求項26】 請求項22～24のいずれかに記載の電子放出素子を複数個配列してなる素子行を少なくとも1行以上有し、該素子を駆動するための配線がマトリクス配置されていることを特徴とする電子源。

【請求項27】 請求項25記載の電子源と、画像形成部材、及び情報信号により各素子から放出される電子線を制御する制御電極を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項28】 請求項26記載の電子源と、画像形成部材とを有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項29】 請求項18～21のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法で同一基板上に複数の電子放出素子を形成することを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項30】 請求項29記載の製造方法で得られた電子源を、該電子源から放出される電子線を制御する制御電極と、該電子源からの電子線の照射により画像を形成する画像形成部材と組み合わせることを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【請求項31】 請求項29記載の製造方法で得られた電子源を、該電子源からの電子線の照射により画像を形成する画像形成部材と組み合わせることを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子放出素子製造用の金属含有水溶液、特にインクジェット方式を用いた電子放出素子の製造方法に適した金属含有水溶液に関し、さらには、金属含有水溶液を用いた電子放出素子、電子源、画像形成装置、及びこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子放出素子としては大別して熱電子放出素子と冷陰極電子放出素子を用いた2種類のものが知られている。冷陰極電子放出素子には電界放出型（以下「FE型」という）、金属／絶縁層／金属型（以下「MIM型」という）や表面伝導型電子放出素子等がある。

【0003】FE型の例としてはW. P. Dyke & W. W. Dolan, "Field emission

n", Advance in Electron Physics, 8, 89 (1956) 或いはC. A. Spindt, "PHYSICAL Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones", J. Appl. Phys., 47, 5248 (1976) 等に開示されたものが知られている。

【0004】MIM型の例としてはC. A. Mead, "Operation of Tunnel-Emission Devices", J. Appl. Phys., 32, 646 (1961) 等に開示されたものが知られている。

【0005】表面伝導型電子放出素子型の例としては、M. I. Elinson, Radio Eng. Electron Phys., 10, 1290 (1965) 等に開示されたものがある。

【0006】表面伝導型電子放出素子は、基板上に形成された小面積の薄膜に、膜面に平行に電流を流すことにより、電子放出が生ずる現象を利用するものである。この表面伝導型電子放出素子としては、前記Elinson等による SnO_2 薄膜を用いたもの、 Au 薄膜によるもの[G. Dittmer, "Thin Solid Films", 9, 317 (1972)]、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 薄膜によるもの[M. Hartwell and C. G. Fonstad, "IeEE Trans. ED Conf.", 519 (1975)]、カーボン薄膜によるもの[荒木久他, 真空, 第26巻, 第1号, 22頁 (1983)]等が報告されている。

【0007】これらの表面伝導型電子放出素子の典型的な例として前述のM. Hartwellの素子構成を図14に模式的に示す。同図において1は絶縁性基板である。4は導電性膜で、H型形状のパターンに、スパッタで形成された金属酸化物薄膜等からなり、後述の通電フォーミングと呼ばれる通電処理により電子放出部5が形成される。尚、図中の素子電極間隔Lは、0.5～1mm、W'は0.1mmで設定されている。

【0008】従来、これらの表面伝導型電子放出素子においては、電子放出を行う前に導電性膜4に予め通電フォーミングと呼ばれる通電処理を施し、電子放出部5を形成するのが一般的であった。即ち、通電フォーミングとは前記導電性膜4両端に直流電圧或いは非常にゆっくりとした昇電圧、例えば1V/min程度を印加通電し、導電性膜を局所的に破壊、変形もしくは変質せしめ、電気的に高抵抗な状態にした電子放出部5を形成することである。尚、電子放出部5は導電性膜4の一部に亀裂が発生しその亀裂付近から電子放出が行われる。前記通電フォーミング処理をした表面伝導型電子放出素子は、導電性膜4に電圧を印加し、素子に電流を流すことにより、上述電子放出部5より電子を放出せしめるもの

である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記導電性膜を形成する方法としては、金属化合物を水に溶解してなる金属含有水溶液を基板に塗布し、さらにこれを加熱焼成する方法が挙げられるが、ここで用いられる金属含有水溶液は、基板上の所定の位置に所定のパターンで塗布されて塗膜を形成できることが望ましい。また、金属含有水溶液の塗布方法としては、該金属含有水溶液を液滴で基板に付与する方法が挙げられるが、従来、この方法において、金属含有水溶液の液滴が、液滴を付与する工程中に或いは液滴を付与してから次の工程に移行する間に金属化合物の結晶が析出するなどして、導電性膜が著しく不均一化し、均質な素子が形成できないといった不都合が生じる場合があった。

【0010】水に溶解する金属化合物としては、カルボン酸金属-アルコールアミン錯体（特開平8-277294号公報）等溶解性に優れた化合物がある。しかしながら、この化合物を加熱焼成した際には若干量の有機残留物が残るために焼成工程に充分な時間をかけるか、焼成温度を高めに設定する必要があった。

【0011】さらに有機金属化合物を液滴の状態で電極間に付与する方法としては、ビエゾ素子により有機金属化合物の溶液に物理的な衝撃を与えて液滴を作り出し付与する方法、またはヒーターを用いて有機金属化合物の溶液を急激に発泡させて液滴を作り出し付与する方法（以下、バブルジェット法と記す）などが挙げられる。バブルジェット法を用いて液滴を発生させる際にはヒーター面上にコゲが発生する可能性がある。コゲを発生させないためには、溶液中に含まれる化合物の熱分解温度がヒーターの表面温度より高いことが望まれる。また、分解した場合でも分解生成物が水に可溶である場合にもコゲは発生しなくなる。

【0012】本発明の目的は、上述した技術的課題を解決し、水溶性で高温分解性である、或いは、分解後でも分解生成物が水に溶けやすいもしくは堆積しにくい有機金属化合物を用い、液滴付与の際に結晶析出等の起こらない、金属含有水溶液を提供し、該金属含有水溶液を用いた簡便な工程で安価な電子放出素子の製造方法を提供することにあり、さらには、該製造方法により、安価に電子放出素子、電子源、画像形成装置を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の電子放出素子製造用金属含有水溶液は、金属キレート錯体、水溶性高分子、水溶性多価アルコール、水溶性一価アルコール及びアミノアルコールからなることを特徴とする。

【0014】また本発明の電子放出素子の製造方法は、基板上に一对の素子電極を形成する工程と、該基板上に*

* 上記本発明の金属含有水溶液を付与して該素子電極のそれぞれに接する薄膜を形成する工程と、加熱焼成によって該薄膜を導電性膜とする工程と、該導電性膜に電子放出部を形成する工程と、少なくとも有することを特徴とする。

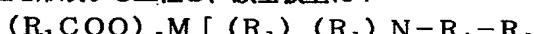
【0015】さらに、本発明は、上記本発明の電子放出素子の製造方法によって製造されたことを特徴とする電子放出素子、該電子放出素子を複数個並列に配置し結線してなる素子行を少なくとも1行以上有し、各素子を駆動するための配線が梯子状配置されていることを特徴とする電子源、該電子源と、画像形成部材、及び情報信号により各素子から放出される電子線を制御する制御電極を有することを特徴とする画像形成装置、上記本発明の電子放出素子を複数個配列してなる素子行を少なくとも1行以上有し、該素子を駆動するための配線がマトリクス配置されていることを特徴とする電子源、該電子源と、画像形成部材とを有することを特徴とする画像形成装置、さらには、上記本発明の電子放出素子の製造方法で同一基板上に複数の電子放出素子を形成してなることを特徴とする電子源の製造方法、該電子源の製造方法で得られた電子源を、該電子源から放出される電子線を制御する制御電極と、該電子源からの電子線の照射により画像を形成する画像形成部材と組み合わせることを特徴とする画像形成装置の製造方法、上記本発明の電子源の製造方法で得られた電子源を、該電子源からの電子線の照射により画像を形成する画像形成部材と組み合わせることを特徴とする画像形成装置の製造方法、をそれぞれ提供するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の金属含有水溶液は、金属キレート錯体を用いることにより、水に対する溶解性も良好で長期にわたり保存可能な安定性を有し、また金属キレート錯体の分解温度が高温であるため、バブルジェット法等を用いて液滴を発生させる際にはヒーター面上にコゲの発生を抑制でき、分解に要する温度範囲も比較的狭く、焼成工程における残留物も短時間で除去できる特徴を有する。また、金属キレート錯体を含み、水溶性高分子、水溶性多価アルコール、水溶性一価アルコール及びアルコールアミンからなる水溶液は、基板に塗布し焼成して導電性膜を得る場合に、基板上の所定の位置に所定のパターンで塗布されて塗膜を形成することができ、液滴を付与する工程中に或いは液滴を付与してから次の工程に移行する間に金属化合物の析出等の不都合も起らず、均質な素子を形成することができる。

【0017】本発明で使用する金属キレート錯体として、下記(1)式で表される金属-ジアミン系錯体またはその水和物が好ましく用いられる。

【0018】



[但し、R₁は水素原子、または炭素原子数1～4のアルキル基、R₂、R₃、R₆、R₇は水素原子、または炭素原子数1～2のアルキル基を表わし、R₂とR₆或いはR₃とR₇とは結合していてもよい。R₄～R₅は-(C H₂)_n-C(R₆)(R₇)-(C H₂)_m-、或いは、R₄、R₅单独で結合して環状基であってもよい。(R₂)(R₃)N-R₆またはR₇-N(R₆)(R₇)は環状に結合されていてもよい。また、(R₂)(R₃)N-R₆、R₇またはR₇-R₆-N(R₆)(R₇)は環状に結合されていてもよい。R₆、R₇は水素原子、水酸基、または炭素原子数1～4のアルキル基を表わす。n、mは1～4の整数、pは0または1、qは0～4の整数を示し、Mは金属を表す。]

【0019】上記金属-ジアミン系錯体はジアミン系の二座配位子を金属に配位させた化合物であり、この金属キレート錯体は水溶性で、分解温度も高温で分解に要する温度範囲が狭く焼成工程において残留物を短時間で除去できる。

【0020】上記(1)式で表される金属キレート錯体においては、好ましくは、下記の錯体が挙げられる。

【0021】R₄～R₅が-(C H₂)_n-C(R₆)(R₇)-(C H₂)_m-（但し、R₆、R₇は水素原子、水酸基、または炭素原子数1～4のアルキル基を表わす。pは0または1、qは0～4の整数を示す）である。

【0022】-R₄～R₅-が、1, 2-フェニレン、1, 2-シクロヘキシレン、2, 3-ナフチレン、1, 8-ナフチレン、1-メチレン-2-フェニレンのいずれか。

【0023】(R₂)(R₃)N-R₄またはR₇-N(R₆)(R₇)が2-ビリジルである。

【0024】(R₂)(R₃)N-R₄～R₅またはR₄～R₅-N(R₆)(R₇)が1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-8-イルである。

【0025】-R₄～R₅-が、-C H₂-C H₂-である。

【0026】特に、R₂、R₃、R₆、R₇が全て水素原子であるエチレンジアミンをジアミン配位子とした金属キレート錯体は、熱分解温度、溶解性などの点からも、また原料が安価である点からも好ましい。

【0027】本発明に用いられる金属キレート錯体に含まれる金属元素としては、白金、パラジウム、ルテニウム、などの白金族元素、金、銀、銅、クロム、タンタル、鉄、タングステン、鉛、亜鉛、スズ等を用いる。特に白金族元素、とりわけパラジウムが好適に用いられる。

【0028】本発明の金属含有水溶液における金属濃度範囲は、用いる金属キレート錯体の種類によって最適な範囲が多少異なるが、一般には0.1重量%以上、2.

-N(R₆)(R₇)]。(1)

0重量%以下の範囲が適量である。金属濃度が低すぎる場合、基板に所望の量の金属を付与するために多量の前記溶液の液滴の付与が必要になり、その結果液滴付与に要する時間が長くなるのみならず、基板上に大きな液溜りを生じてしまい、所望の位置のみに金属を付与する目的が達成できなくなる。逆に、前記水溶液中の金属濃度が高すぎると、基板に付与された液滴が後の工程で乾燥或いは焼成される際に著しく不均一化し、その結果として電子放出部の導電性膜が不均一になり易く、電子放出素子の特性を悪化させる。

【0029】本発明の金属含有水溶液に用いられる水溶性高分子としては、部分エステル化ポリビニルアルコールが好ましい。ここで言う部分エステル化ポリビニルアルコールとは、ビニルアルコール単位とビニルエステル単位とを含んでいる高分子のことである。例えば、「完全」加水分解ポリビニルアルコールを各種アシル化剤、即ち無水酢酸等のカルボン酸無水物や塩化アシル化剤、即ち無水酢酸等のカルボン酸無水物や塩化アセチル等のハロゲン化アシルにより部分的にエステル化して得られる高分子は部分エステル化ポリビニルアルコールである。また通常のポリビニルアルコールの製造工程即ちポリ酢酸ビニルの加水分解によるポリビニルアルコールの製造において、ポリ酢酸ビニルの加水分解を反応途中で停止し完全に加水分解せずに得られるいわゆる部分加水分解ポリビニルアルコールもまた部分エステル化ポリビニルアルコールにあたる。入手の容易性とコストの面からは、この部分加水分解ポリビニルアルコールが本発明に使用する部分エステル化ポリビニルアルコールとして最も有用である。

【0030】前記エステルを形成するアシル基としては、すでに述べたアセチル基の他、プロピオニル基、ブチロイル基、ステアロイル基等の脂肪族カルボン酸由來のアシル基が利用可能である。

【0031】前記の部分エステル化ポリビニルアルコールの程度は重要である。例えば通常入手できるいわゆる「完全」加水分解ポリビニルアルコール即ちアセチル基が99%程度除去されたポリ酢酸ビニル加水分解物は塗膜安定化効果がほとんど認められない。また、逆に、ポリ酢酸ビニルそのもののように完全にエステル化されたポリビニルアルコールでは水への溶解性が低いために使用できない。実際に使用可能な部分エステル化ポリビニルアルコールのエステル化率は5モル%以上25モル%以下の範囲であり、特に、8モル%以上22モル%以下の範囲において最も有効である。尚ここで言うエステル化率とは、高分子の全ビニルアルコールの繰り返し単位数に対する結合したアシル基の割合のことで、これは元素分析や赤外線吸収分析などの手段で定量することができる。

【0032】前記の部分エステル化ポリビニルアルコ

ルの重合度は400以上2000以下を用いるべきである。この範囲未満においては塗膜が安定に形成されがたい。またこの範囲を超えると溶液粘度が高くなり、塗布工程において使用に問題を生じたり塗膜が厚くなる傾向がある。適当な厚さの導電性膜の形成には重合度450以上1200以下の部分エステル化ポリビニルアルコールの使用が最も良好である。

【0033】本発明の金属含有水溶液における前記部分エステル化ポリビニルアルコールの濃度は0.01重量%以上0.5重量%以下が適当である。この濃度範囲より高い場合は金属含有水溶液の粘度の上昇により塗布工程に問題が生じたり、加熱焼成の際に高分子成分の分解消失が完全に進まず、電子放出部に有機成分が残留する結果になる場合がある。

【0034】本発明の金属含有水溶液は、水溶性多価アルコールを含有する。ここで言う多価アルコールとは分子内に複数のアルコール性水酸基を有する化合物のことである。特に炭素数が2~4の常温において液体の多価アルコール、具体的にはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブロバンジオール、3-メトキシ-1,2-ブロバンジオール、ジエチレングリコール、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール等が本発明に使用する多価アルコールとして有用である。

【0035】前記多価アルコールは本発明の金属含有水溶液中に5重量%以下、特に0.2重量%~3重量%の範囲で含有させることが望ましい。これより高濃度では基板に塗布した金属含有水溶液の乾燥が遅くなり好ましくない。

【0036】さらに、本発明の金属含有水溶液は、水溶性一価アルコールを含有する。使用できる水溶性一価アルコールは炭素原子数1~4の常温で液体の水溶性一価アルコールで、具体的には、メタノール、エタノール、1-ブロバノール、2-ブロバノール、2-ブタノール等を挙げることができる。

【0037】本発明において、水溶性一価アルコールは金属含有水溶液中に40重量%以下となるように加えることが好ましい。40重量%を超えて水溶性一価アルコールを用いると、前記の金属キレート錯体の溶解性を低下せしめたり、基板に部分的に塗布した場合に該基板上で塗膜が広がってしまい所望の領域に限って塗膜を形成することが困難になる場合がある。望ましくは、5重量%~35重量%の範囲である。

【0038】本発明の金属含有水溶液は、さらにアルコールアミンを含有する。本発明において用いられるアルコールアミンは特に限定されるものではないが、炭素原子を3個~5個含む化合物が好適である。具体的には、アミノメチルブロバノール、アミノメチルブロバンジオール、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、1-アミノ-2-ブロバノール、3-アミノ-1-ブロバノール、2-アミノ-1-ブタノール、4-アミノ-1-ブ

タノール、アミノペンタノール及びその異性体などが挙げられる。これらのアミノアルコールの中でもトリスヒドロキシメチルアミノメタンが好ましい。

【0039】本発明の金属含有水溶液は、絶縁性基板上に塗布して塗膜とした後、乾燥加熱焼成することにより有機成分が分解消失して導電性膜が基板上に形成される。金属含有水溶液の塗布手段としては、ディッピング、スピニング、スプレー塗布等の従来公知の液体塗布手段を用いることができる。前述した部分エステル化ポリビニルアルコール、水溶性多価アルコール、水溶性一価アルコール、アルコールアミンを含有した金属含有水溶液は塗布する基板の材質や塗布手段にほとんど依存することなく容易に均質な塗膜を形成することができ均質な導電性膜とすることができる。

【0040】通常、電子放出素子を作製する目的において、導電性膜は基板上の所定の位置に所定の形状として形成する必要がある。そのような導電性膜の部分的形成の方法としては、導電性膜を一旦基板上に形成した後に不要な塗膜部分を除去してから加熱焼成して所定位置にのみ導電性膜を形成する方法、或いは、基板上の所定の位置のみに前記の金属含有水溶液を塗布して加熱焼成することにより所定位置にのみ導電性膜を形成する方法を用いることができる。

【0041】前記の基板上の所定位置のみに金属含有水溶液を塗布する工程は、マスクを介してディッピング、スピニング、スプレー塗布等の従来公知の液体塗布手段を用いて行う工程であってもよいが、マスクを用いることなく基板上の所定の位置にのみ前記金属含有水溶液の液滴を付与する工程であってもよい。

【0042】また、金属含有水溶液の液滴を基板に付与する手段は、液滴を形成し付与することが可能ならば、任意の方法でよいが、特に微小な液滴を効率良く適度な精度で発生付与でき制御性も良好なインクジェット方式が好ましく、この方式にはビエゾ素子等のメカニカルな衝撃により液滴を発生付与するものや、微小ヒーター等で液を加熱し突沸により液滴を発生付与するパブルジェット方式などがあるが、いずれの方式でも十ng程度~数十μg程度までの微小液滴を再現性良く発生し基板に付与することができる。

【0043】前記液滴付与工程においては基板上の同一位置に液滴を必ずしも一回付与するのみに限る必要はなく、液滴を複数回付与して所望量の金属含有水溶液を基板上に与えてもよい。液滴を基板上に独立した状態に付与するならば一般には基板上に円形かそれに近い形状の小塗膜となる。しかし、基板上の付与位置を前記の円形の直径より小さい距離だけ離れた位置にずらして複数の液滴を付与することにより、連続した任意の形状の大きな塗膜を形成することも可能である。

【0044】基板に付与された金属含有水溶液は乾燥、焼成工程を経て導電性無機膜とすることにより、基板上

に電子放出のための導電性膜を形成する。

【0045】乾燥工程は通常用いられる自然乾燥、送風乾燥、熱乾燥等を用いればよい。焼成工程は通常用いられる加熱手段を用いればよい。乾燥工程と焼成工程とは必ずしも区別された別工程として行う必要はなく、連続してまたは同時にあってもかまわない。

【0046】次に、本発明の金属含有水溶液を用いて作製される、本発明の電子放出素子の構成を、好ましい一実施形態を挙げて説明する。図1は、当該実施形態の電子放出素子の構成を示す模式図であり、同図中(a)は平面図、(b)は断面図である。1は基板、2、3は素子電極、4は導電性膜、5は電子放出部である。

【0047】本発明に用いられる基板1としては、石英ガラス、Na等の不純物含有量を減少したガラス、青板ガラス、青板ガラスにスパッタ法等により形成したSiO₂を積層したガラス基板及びアルミナ等のセラミックス及びSi基板等を用いることができる。

【0048】また、対向する素子電極2、3の材料としては、一般的な導体材料を用いることができる。これは例えばNi、Cr、Au、Mo、W、Pt、Ti、Al、Cu、Pd等の金属或いは合金及びPd、Ag、Au、RuO₂、Pd-Ag等の金属或いは金属酸化物とガラス等から構成される印刷導体、In₂O₃-SnO₂等の透明導電体及びポリシリコン等の半導体導体材料等から適宜選択することができる。素子電極間隔L、素子電極長さW、導電性膜4の形状等は、応用される形態等を考慮して設計される。素子電極間隔Lは、数千Å～数百μmの範囲とすることができ、素子電極間に印加する電圧等を考慮して好ましくは数μm～数十μmの範囲とすることができます。素子電極長さWは、電極の抵抗値、電子放出特性を考慮して、数μm～数百μmの範囲とすることができます。素子電極2、3の膜厚dは、数百Å～数μmの範囲とすることができます。

【0049】尚、図1に示した構成だけでなく、基板1上に、導電性膜4、対向する素子電極2、3の順に積層した構成とすることもできる。

【0050】導電性膜4の膜厚は、素子電極2、3へのステップカバーレージ、素子電極2、3間の抵抗値及び後述するフォーミング条件等を考慮して適宜設定されるが、通常は、数Å～数千Åの範囲とするのが好ましく、より好ましくは10Å～500Åの範囲とするのが良い。その抵抗値は、Rsが10²～10⁷Ω/□の値である。尚Rsは、厚さがt、幅がwで長さが1の薄膜の長さ方向に測定した抵抗Rを、R=Rs(1/w)とおいたときに現れる値である。本明細書において、フォーミング処理については、通電処理を例に挙げて説明するが、フォーミング処理はこれに限られるものではなく、膜に亀裂を生じさせて高抵抗状態を形成する処理を包含するものである。

【0051】導電性膜4は、前記したように、本発明の

金属含有水溶液を用いて形成されるため、白金、パラジウム、ルテニウム、などの白金族元素、金、銀、銅、クロム、タンタル、鉄、タングステン、鉛、亜鉛、スズ等の金属や、PdOなどこれらの酸化物、炭化物などで構成される。

【0052】電子放出部5は、導電性膜4の一部に形成された高抵抗の亀裂により構成され、導電性膜4の膜厚、膜質、材料及び後述する通電フォーミング等の手法等に依存したものとなる。電子放出部5の内部には、数Å～数百Åの範囲の粒径の導電性微粒子が存在する場合もある。この導電性微粒子は、導電性膜4を構成する材料の元素の一部、或いは全ての元素を含有するものとなる。電子放出部5及びその近傍の導電性膜4には、炭素及び炭素化合物を有することもできる。

【0053】本発明の電子放出素子の製造方法としては様々な方法があるが、その一例として図1の電子放出素子の好ましい製造工程を図3に模式的に示し、説明する。尚、図3においても、図1に示した部位と同じ部位には図1に付した符号と同一の符号を付して説明を省略する。

【0054】1) 基板1を洗剤、純水及び有機溶剤等を用いて十分に洗浄し、真空蒸着法、スパッタ法等により素子電極材料を堆積後、例えばフォトリソグラフィー技術を用いて基板1上に素子電極2、3を形成する(図3(a))。

【0055】2) 素子電極2、3を設けた基板1に、インクジェット方式により金属含有水溶液の液滴32を付与し、該金属含有水溶液の薄膜33を形成する(図3(b))。尚、図中の31はインクジェットヘッドのノズルである。

【0056】本発明で利用されるインクジェット方式としては、バブルジェット法またはビエゾジェット法のいずれもが、基板上の導電性膜が形成されるべき位置に液滴を付着させることができ、好ましく用いられる。図2にこれらの方針で使用されるインクジェットのヘッドの構成例を示す。図2(a)は単発ヘッド、図2(b)は単発ヘッドを並列に配置し、液滴の吐出及び基板への付着を要する時間を短縮しようとするものであり、ノズル数は特に限定されない。図中、21はヘッド本体、22はヒーター或いはビエゾ素子、23はインク流路、24はノズル、25はインク供給管、26はインク溜めである。

【0057】本発明においては、金属含有水溶液の薄膜33を乾燥、焼成して導電性無機膜とすることにより、基板上に電子放出のための導電性膜4を形成する(図3(c))。乾燥工程は通常用いられる自然乾燥、送風乾燥、熱乾燥等を用いればよい。焼成工程は通常用いられる加熱手段を用いればよい。乾燥工程と焼成工程とは必ずしも区別された別工程として行う必要はなく、連続して同時にあってもかまわない。

【0058】また、ここでは、金属含有水溶液の塗布（液滴付与）法を挙げて説明したが、導電性膜4の形成法はこれに限られるものではなく、ディッピング法や、スピナー法等を用いることもできる。

【0059】3) 続いて、フォーミング工程を施す。このフォーミング工程の方法の一例として通電処理による方法を説明する。素子電極2、3間に不図示の電源を用いて通電を行うと、導電性膜4の部位に、構造の変化した電子放出部5が形成される（図3(d)）。通電フォーミングによれば導電性膜4に局所的に破壊、変形もしくは変質等の構造の変化した部位が形成される。該部位が電子放出部5を構成する。通電フォーミングの電圧波形の例を図4に示す。

【0060】本発明において、フォーミングに用いる電圧波形は、パルス波形が好ましい。これにはパルス波高値を定電圧としたパルスを連続的に印加する図4(a)に示した手法と、パルス波高値を増加させながら電圧パルスを印加する図4(b)に示した手法がある。

【0061】図4(a)におけるT₁及びT₂は電圧波形のパルス幅とパルス間隔である。通常T₁は1μsec～10msec、T₂は、10μsec～100msecの範囲で設定される。三角波の波高値（通電フォーミング時のピーク電圧）は、表面伝導型電子放出素子の形態に応じて適宜選択される。このような条件の下、例えば、数秒から數十分間電圧を印加する。パルス波形は三角波に限定されるものではなく、矩形波など所望の波形を採用することができる。

【0062】図4(b)におけるT₁及びT₂は、図4(a)に示したのと同様とすることができる。三角波の波高値（通電フォーミング時のピーク電圧）は、例えば0.1Vステップ程度ずつ、増加させることができる。

【0063】通電フォーミング処理の終了は、パルス間隔T₁中に、導電性膜4を局所的に破壊、変形しない程度の電圧を印加し、電流を測定して検知することができる。例えば0.1V程度の電圧印加により流れる素子電流を測定し、抵抗値を求めて、1MΩ以上の抵抗を示した時、通電フォーミングを終了させる。

【0064】4) フォーミングを終えた素子には活性化工程と呼ばれる処理を施すのが好ましい。活性化工程とは、この工程により、素子電流I_f、放出電流I_rが、著しく変化する工程である。

【0065】活性化工程は、例えば、有機物質のガスを含有する雰囲気下で、通電フォーミングと同様に、パルスの印加を繰り返すことで行うことができる。この雰囲気は例えば油拡散ポンプやロータリーポンプなどを用いて真空容器内を排気した場合に雰囲気内に残留する有機ガスを利用して形成することができる他、イオンポンプなどにより一旦十分に排気した真空中に適当な有機物質のガスを導入することによっても得られる。この時の好ましい有機物質のガス圧は、前述の応用の形態、真空容

器の形状や、有機物質の種類などにより異なるため場合に応じ適宜設定される。適當な有機物質としては、アルカン、アルケン、アルキンの脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類、フェノール、カルボン、スルホン酸等の有機酸類等を挙げることができ、具体的には、メタン、エタン、プロパンなどC_nH_{2n+2}で表される飽和炭化水素、エチレン、プロピレンなどC_nH_{2n}等の組成式で表される不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミン、エチルアミン、フェノール、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等が使用できる。この処理により、雰囲気中に存在する有機物質から、炭素或いは炭素化合物が素子上に堆積し、素子電流I_fと放出電流I_rが、著しく変化するようになる。

【0066】活性化工程の終了判定は、素子電流I_fと放出電流I_rを測定しながら、適宜行う。尚パルス幅、パルス間隔、パルス波高値などは適宜設定される。

【0067】炭素及び炭素化合物とは、例えばグラファイト（いわゆるHOPG、PG、GCを包含する、HOPGはほぼ完全なグラファイトの結晶構造、PGは結晶粒が200Å程度で結晶構造がやや乱れたもの、GCは結晶粒が20Å程度になり結晶構造の乱れがさらに大きくなったものを指す。）、非晶質カーボン（アモルファスカーボン及び、アモルファスカーボンと前記グラファイトの微結晶の混合物を指す。）であり、その膜厚は、500Å以下の範囲とするのが好ましく、300Å以下の範囲とすることがより好ましい。

【0068】5) このような工程を経て得られた電子放出素子は、安定化工程を行うことが好ましい。この工程は、真空容器内の有機物質を排氣する工程である。真空容器を排氣する真空排氣装置は、装置から発生するオイルが素子の特性に影響を与えないように、オイルを使用しないものを用いるのが好ましい。具体的には、ソーブションポンプ、イオンポンプ等の真空排氣装置を挙げることができる。

【0069】前記活性化の工程で、排氣装置として油拡散ポンプやロータリーポンプを用い、これから発生するオイル成分に由来する有機ガスを用いた場合は、この成分の分圧を極力低く抑える必要がある。真空容器内の有機成分の分圧は、上記の炭素及び炭素化合物がほぼ新たに堆積しない分圧で1×10⁻⁶Pa以下が好ましく、さらには1×10⁻⁵Pa以下が特に好ましい。さらに真空容器内を排氣するときには、真空容器全体を加熱して、真空容器内壁や、電子放出素子に吸着した有機物質分子を排氣しやすくするのが好ましい。この時できるだけ高温で、長時間処理するのが望ましいが、真空容器の大きさや形状、電子放出素子の構成などの諸条件により適宜選ばれる条件により行う。真空容器内の圧力は極力低くすることが必要で、1×10⁻⁵Pa以下が好ましく、さ

らに 1×10^{-6} Pa 以下が特に好ましい。

【0070】安定化工程を行った後の、駆動時の雰囲気は、上記安定化処理終了時の雰囲気を維持するのが好ましいが、これに限るものではなく、有機物質が十分除去されれば、真空中度自体は多少低下しても十分安定な特性を維持することができる。

【0071】このような真空中度を採用することにより、新たな炭素或いは炭素化合物の堆積を抑制でき、結果として電子電流 I_e 、放出電流 I_o が安定する。

【0072】上述した工程を経て得られた本発明の電子放出素子の基本特性について図5、図6を参照しながら説明する。

【0073】図5は、真空処理装置の一例を示す模式図であり、この真空処理装置は測定評価装置としての機能をも兼ね備えている。図5においても、図1に示した部位と同じ部位には図1に付した符号と同一の符号を付している。図5において、55は真空容器であり、56は排気ポンプである。真空容器55内には電子放出素子が配されている。即ち、1は電子放出素子を構成する基板であり、2及び3は電子電極、4は導電性膜、5は電子放出部である。51は電子放出素子に素子電圧 V_e を印加するための電源、50は素子電極2、3間の導電性膜4を流れる電子電流 I_e を測定するための電流計、54は素子の電子放出部より放出される放出電流 I_o を捕捉するためのアノード電極である。53はアノード電極54に電圧を印加するための高圧電源、52は素子の電子放出部5より放出される放出電流 I_o を測定するための電流計である。一例として、アノード電極の電圧を1kV～10kVの範囲とし、アノード電極と電子放出素子との距離Hを2mm～8mmの範囲として測定を行うことができる。

【0074】真空容器55内には、不図示の真空計等の真空中度気下での測定に必要な機器が設けられていて、所望の真空中度気下での測定評価を行えるようになっている。排気ポンプ56は、ターボポンプ、ロータリーポンプからなる通常の高真空中度装置系とさらに、イオンポンプ等からなる超高真空中度装置系とにより構成されている。ここに示した電子源基板を配した真空処理装置の全体は、不図示のヒーターにより加熱できる。従って、この真空処理装置を用いると、前述の通電フォーミング以降の工程も行うことができる。

【0075】図6は、図5に示した真空処理装置を用いて測定された放出電流 I_o 、素子電流 I_e と素子電圧 V_e の関係を模式的に示した図である。図6においては、放出電流 I_o が素子電流 I_e に比べて著しく小さいので、任意単位で示している。尚、縦・横軸ともリニアスケールである。

【0076】図6からも明らかなように、本発明の電子放出素子は、放出電流 I_o に関して対する三つの特徴的性質を有する。

【0077】即ち、(i) 本素子はある電圧（しきい値電圧と呼ぶ、図6中の V_{th} ）以上の素子電圧を印加すると急激に放出電流 I_o が増加し、一方しきい値電圧 V_{th} 以下では放出電流 I_o がほとんど検出されない。つまり、放出電流 I_o に対する明確なしきい値電圧 V_{th} を持った非線形素子である。

【0078】(ii) 放出電流 I_o が素子電圧 V_e に単調增加依存するため、放出電流 I_o は素子電圧 V_e で制御できる。

【0079】(iii) アノード電極54に捕捉される放出電荷は、素子電圧 V_e を印加する時間に依存する。即ち、アノード電極54に捕捉される電荷量は、素子電圧 V_e を印加する時間により制御できる。

【0080】以上の説明より理解されるように、本発明の電子放出素子は、入力信号に応じて、電子放出特性を容易に制御できることになる。この性質を利用すると複数の電子放出素子を配して構成した電子源、画像形成装置等、多方面への応用が可能となる。

【0081】図6においては、素子電流 I_e が素子電圧 V_e に対して単調増加する（以下、「MI特性」という。）例を示した。素子電流 I_e が素子電圧 V_e に対して電圧制御型負性抵抗特性（以下、「VCNR特性」という。）を示す場合もある（不図示）。これら特性は、前述の工程を制御することで制御できる。

【0082】次に、本発明の電子放出素子を複数個基板上に配列してなる、本発明の電子源、及び該電子源を用いて構成される画像形成装置について説明する。電子放出素子の配列については、種々のものが採用できる。

【0083】一例として、並列に配置した多数の電子放出素子の個々を両端で接続し、電子放出素子の行を多数個配し（行方向と呼ぶ）、この配線と直交する方向（列方向と呼ぶ）で、該電子放出素子の上方に配した制御電極（グリッドとも呼ぶ）により、電子放出素子からの電子を制御駆動する梯子状配置のものがある。これとは別に、電子放出素子をX方向及びY方向に行列状に複数個配し、同じ行に配された複数の電子放出素子の電極の一方を、X方向の配線に共通に接続し、同じ列に配された複数の電子放出素子の電極の他方を、Y方向の配線に共通に接続するものが挙げられる。このようなものはいわゆる単純マトリクス配置である。まず単純マトリクス配置について以下に詳述する。

【0084】本発明の電子放出素子については、前述した通り(i)～(iii)の特性がある。即ち、本発明の電子放出素子からの放出電子は、しきい値電圧以上では、対向する素子電極間に印加するパルス状電圧の波高値と幅で制御できる。一方、しきい値電圧以下では、殆ど放出されない。この特性によれば、多数の電子放出素子を配置した場合においても、個々の素子に、パルス状電圧を適宜印加すれば、入力信号に応じて、電子放出素子を選択して電子放出量を制御できる。

【0085】以下、この原理に基づき、本発明の電子放出素子を複数個配して得られる電子源について、図7を用いて説明する。図7において、71は電子源基板、72はX方向配線、73はY方向配線であり、74は電子放出素子、75は結線である。

【0086】m本のX方向配線72は、 D_{x1} 、 D_{x2} 、… D_{xm} からなり、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された導電性金属等で構成することができる。配線の材料、膜厚、幅は、適宜設計される。Y方向配線73は、 D_{y1} 、 D_{y2} 、… D_{yn} のn本の配線よりなり、X方向配線72と同様に形成される。これらm本のX方向配線72とn本のY方向配線73との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電気的に分離している(m、nは、共に正の整数)。

【0087】不図示の層間絶縁層は、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成されたSiO₂等で構成される。例えば、X方向配線72を形成した基板71の全面或いは一部に所望の形状で形成され、特に、X方向配線72とY方向配線73の交差部の電位差に耐え得るように、膜厚、材料、製法が、適宜設定される。X方向配線72とY方向配線73は、それぞれ外部端子として引き出されている。

【0088】電子放出素子74を構成する一対の電極(不図示)は、m本のX方向配線72とn本のY方向配線73と導電性金属等からなる結線75によって電気的に接続されている。

【0089】配線72と配線73を構成する材料、結線75を構成する材料、及び一対の素子電極を構成する材料はその構成元素の一部或いは全部が同一であっても、またそれぞれ異なってもよい。これら材料は、例えば前述の素子電極の材料より適宜選択される。素子電極を構成する材料と配線材料が同一である場合には、素子電極に接続した配線は素子電極ということもできる。

【0090】X方向配線72には、X方向に配列した電子放出素子74の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線73には、Y方向に配列した電子放出素子74の各列を入力信号に応じて変調するための、不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子に印加される駆動電圧は、当該素子に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。

【0091】上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて個別の素子を選択し、独立に駆動可能とすることができる。

【0092】このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について、図8～10を用いて説明する。図8は、画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図であり、図9は、図8の画像形成装置に使用される蛍光膜の模式図である。図10はNTSC方式のテレビ信号に応じて表示を行なうための駆動回路の

一例を示すブロック図である。

【0093】図8において、71は電子放出素子を複数配した電子源基板、81は電子源基板71を固定したリアプレート、86はガラス基板83の内面に蛍光膜84とメタルバック85等が形成されたフェースプレートである。82は支持枠であり、該支持枠82には、リアプレート81、フェースプレート86がフリットガラス等を用いて接続されている。88は外囲器であり、例えば大気中或いは、窒素中で、400～500°Cの温度範囲で10分以上焼成することで、封着して構成される。

【0094】74は電子放出素子に相当する。72、73は、電子放出素子の一対の素子電極と接続されたX方向配線及びY方向配線である。尚、各素子の導電性膜は便宜上省略する。

【0095】外囲器88は上述の如く、フェースープレート86、支持枠82、リアプレート81で構成される。リアプレート81は主に電子源基板71の強度を補強する目的で設けられるため、基板71自体で十分な強度を持つ場合は別体のリアプレート81は不要とすることができる。即ち、基板71に直接支持枠82を封着し、フェースープレート86、支持枠82及び基板71で外囲器88を構成しても良い。一方、フェースープレート86、リアプレート81間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器88を構成することもできる。

【0096】図9は、蛍光膜を示す模式図である。蛍光膜84は、モノクロームの場合は蛍光体のみから構成することができる。カラーの蛍光膜の場合は、蛍光体の配列によりブラックストライプ或いはブラックマトリクスなどと呼ばれる黒色導電材91と蛍光体92とから構成することができる。ブラックストライプ、ブラックマトリクスを設ける目的は、カラー表示の場合、必要となる三原色蛍光体の各蛍光体92間の塗り分け部を黒くすることで混色等を目立たなくすることと、蛍光膜84における外光反射によるコントラストの低下を抑制することにある。ブラックストライプの材料としては、通常用いられている黒鉛を主成分とする材料の他、導電性があり、光の透過及び反射が少ない材料を用いることができる。

【0097】ガラス基板83に蛍光体を塗布する方法は、モノクローム、カラーによらず、沈殿法、印刷法等が採用できる。蛍光膜84の内面側には、通常メタルバック85が設けられる。メタルバックを設ける目的は、蛍光体の発光のうち内面側への光をフェースプレート86側へ鏡面反射させることにより輝度を向上させること、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用させること、外囲器内で発生した負イオンの衝突によるダメージから蛍光体を保護すること等である。メタルバックは、蛍光膜作製後、蛍光膜の内面側表面の平滑化処理(通常、「フィルミング」と呼ばれる。)を行い、

その後A1を真空蒸着等で堆積させることで作製できる。またフェースプレート86には、さらに蛍光膜84の導電性を高めるため、蛍光膜84の外面側に透明電極(不図示)を設けてもよい。

【0098】前述の封着を行際には、カラーの場合は各色蛍光体と電子放出素子とを対応させる必要があり、十分な位置合わせが不可欠となる。

【0099】図8に示した画像形成装置は、例えば以下のようにして製造される。

【0100】外囲器88は、前述の安定化工程と同様に、適宜加熱しながら、イオンポンプ、ソーブションポンプなどのオイルを使用しない排気装置により不図示の排気管を通じて排気し、 10^{-3} Pa程度の真空度の有機物質の十分少ない雰囲気にした後、封止がなされる。外囲器88の封止後の真空度を維持するために、ゲッター処理を行なうこともできる。これは、外囲器88の封止を行う直前或いは封止後に、抵抗加熱或いは高周波加熱等を用いた加熱により、外囲器88内の所定の位置(不図示)に配置されたゲッターを加熱し、蒸着膜を形成する処理である。ゲッターは通常Ba等が主成分であり、該蒸着膜の吸着作用により、たとえば $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-5}$ Paの真空度を維持するものである。ここで、電子放出素子のフォーミング処理以降の工程は、適宜設定できる。

【0101】次に、単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した表示パネルに、NTSC方式のテレビ信号に基づいたテレビジョン表示を行うための駆動回路の構成例について、図10を用いて説明する。図10において、101は画像表示パネル、102は走査回路、103は制御回路、104はシフトレジスタである。105はラインメモリ、106は同期信号分離回路、107は変調信号発生器、V_s及びV_vは直流電圧源である。

【0102】表示パネル101は、端子D_{x1}～D_{xn}、端子D_{y1}～D_{yn}、及び高圧端子87を介して外部の電気回路と接続されている。端子D_{x1}～D_{xn}には、表示パネル内に設けられている電子源、即ち、m行×n列の行列状にマトリクス配線された電子放出素子群を一行(n素子)ずつ順次駆動するための走査信号が印加される。

【0103】端子D_{y1}～D_{yn}には、前記走査信号により選択された一行の電子放出素子の各素子の出力電子ビームを制御するための変調信号が印加される。高圧端子87には、直流電圧源V_sより、例えば10kVの直流電圧が供給されるが、これは電子放出素子から放出される電子ビームに蛍光体を励起するのに十分なエネルギーを付与するための加速電圧である。

【0104】走査回路102について説明する。同回路は、内部にm個のスイッチング素子を備えたもので(図中、S₁～S_mで模式的に示している)ある。各スイッチング素子は、直流電圧源V_sの出力電圧もしくは0V(グランドレベル)のいずれか一方を選択し、表示パネ

ル101の端子D_{x1}～D_{xn}と電気的に接続される。S₁～S_mの各スイッチング素子は、制御回路103が出力する制御信号T_{...1}～T_{...m}に基づいて動作するものであり、例えばFETのようなスイッチング素子を組み合わせることにより構成することができる。

【0105】直流電圧源V_sは、本例の場合には電子放出素子の特性(電子放出しきい値電圧)に基づき、走査されていない素子に印加される駆動電圧が電子放出しきい値電圧以下となるような一定電圧を出力するよう設定されている。

【0106】制御回路103は、外部より入力する画像信号に基づいて適切な表示が行われるように各部の動作を整合させる機能を有する。制御回路103は、同期信号分離回路106より送られる同期信号T_{svnc}に基づいて、各部に対してT_{...1}～T_{...m}及びT_{...v}の各制御信号を発生する。

【0107】同期信号分離回路106は、外部から入力されるNTSC方式のテレビ信号から同期信号成分と輝度信号成分とを分離するための回路で、一般的な周波数分離(フィルター)回路等を用いて構成できる。同期信号分離回路106により分離された同期信号は、垂直同期信号と水平同期信号より成るが、ここでは説明の便宜上T_{svnc}信号として図示した。前記テレビ信号から分離された画像の輝度信号成分を便宜上DATA信号と表した。該DATA信号はシフトレジスタ104に入力される。

【0108】シフトレジスタ104は、時系列的にシリアルに入力される前記DATA信号を、画像の1ライン毎にシリアル/パラレル変換するためのもので、前記制御回路103より送られる制御信号T_{...v}に基づいて動作する(即ち、制御信号T_{...v}は、シフトレジスタ104のシフトクロックであると言うこともできる。)。シリアル/パラレル変換された画像1ライン分(電子放出素子N素子分の駆動データに相当)のデータは、I_{d1}～I_{dn}のn個の並列信号として前記シフトレジスタ104より出力される。

【0109】ラインメモリ105は、画像1ライン分のデータを必要時間の間だけ記憶するための記憶装置であり、制御回路103より送られる制御信号T_{...v}に従って適宜I_{d1}～I_{dn}の内容を記憶する。記憶された内容は、I_{d1}～I_{dn}として出力され、変調信号発生器107に入力される。

【0110】変調信号発生器107は、画像データI_{d1}～I_{dn}の各々に応じて電子放出素子の各々を適切に駆動変調するための信号源であり、その出力信号は、端子D_{y1}～D_{yn}を通じて表示パネル101内の電子放出素子に印加される。

【0111】前述したように、本発明の電子放出素子は放出電流I_aに対して以下の基本特性を有している。即ち、電子放出には明確なしきい値電圧V_{th}があり、V_{th}

以上の電圧を印加された時のみ電子放出が生じる。電子放出しきい値以上の電圧に対しては、素子への印加電圧の変化に応じて放出電流も変化する。このことから、本素子にパルス状の電圧を印加する場合、例えば電子放出しきい値以下の電圧を印加しても電子放出は生じないが、電子放出しきい値以上の電圧を印加する場合には電子ビームが出力される。その際、パルスの波高値 V_p を変化させる事により出力電子ビームの強度を制御することが可能である。また、パルスの幅 P_w を変化させることにより出力される電子ビームの電荷の総量を制御する事が可能である。

【0112】従って、入力信号に応じて電子放出素子を変調する方式としては、電圧変調方式、パルス幅変調方式等が採用できる。電圧変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107として、一定長さの電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜パルスの波高値を変調するような電圧変調方式の回路を用いることができる。

【0113】パルス幅変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107として、一定の波高値の電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの幅を変調するようなパルス幅変調方式の回路を用いることができる。

【0114】シフトレジスタ104やラインメモリ105は、デジタル信号式のものもアナログ信号式のものも採用できる。画像信号のシリアル/パラレル変換や記憶が所定の速度で行なわれれば良いからである。

【0115】デジタル信号式を用いる場合には、同期信号分離回路106の出力信号DATAをデジタル信号化する必要があるが、これには106の出力部にA/D変換器を設ければ良い。これに連動してラインメモリ105の出力信号がデジタル信号かアナログ信号かにより、変調信号発生器107に用いられる回路が若干異なものとなる。即ち、デジタル信号を用いた電圧変調方式の場合、変調信号発生器107には、例えばD/A変換回路を用い、必要に応じて増幅回路などを付加する。パルス幅変調方式の場合、変調信号発生器107には、例えば高速の発振器及び発振器の出力する波数を計数する計数器（カウンタ）及び計数器の出力値と前記メモリの出力値を比較する比較器（コンパレータ）を組み合せた回路を用いる。必要に応じて、比較器の出力するパルス幅変調された変調信号を表面伝導型電子放出素子の駆動電圧にまで電圧増幅するための増幅器を付加することもできる。

【0116】アナログ信号を用いた電圧変調方式の場合、変調信号発生器107には、例えばオペアンプなどを用いた増幅回路を採用でき、必要に応じてレベルシフト回路などを付加することもできる。パルス幅変調方式の場合には、例えば、電圧制御型発振回路（VCO）を採用でき、必要に応じて電子放出素子の駆動電圧まで電

圧増幅するための増幅器を付加することもできる。

【0117】このような構成をとり得る本発明の画像表示装置においては、各電子放出素子に、容器外端子 $D_{x_1} \sim D_{x_n}$ 、 $D_{y_1} \sim D_{y_n}$ を介して電圧を印加することにより、電子放出が生ずる。高圧端子87を介してメタルバック85、或いは透明電極（不図示）に高圧を印加し、電子ビームを加速する。加速された電子は、蛍光膜84に衝突し、発光が生じて画像が形成される。

【0118】ここで述べた画像形成装置の構成は、本発明の画像形成装置の一例であり、本発明の技術思想に基づいて種々の変形が可能である。入力信号については、NTSC方式を挙げたが、入力信号はこれに限られるものではなく、PAL、SECAM方式など他、これよりも、多数の走査線からなるTV信号（例えば、MUSE方式をはじめとする高品位TV）方式をも採用できる。

【0119】次に、梯子型配置の電子源、及び該電子源を用いて構成される画像形成装置について図11、図12を用いて説明する。

【0120】図11は、梯子型配置の電子源の一例を示す模式図である。図11において、110は電子源基板、111は電子放出素子である。112は $D_1 \sim D_n$ からなる、電子放出素子111を接続するための共通配線である。電子放出素子111は、基板110上に、X方向に並列に複数個配されている（これを素子行と呼ぶ）。この素子行が複数個配されて、電子源を構成している。各素子行の共通配線間に駆動電圧を印加することで、各素子行を独立に駆動させることができる。即ち、電子ビームを放出させたい素子行には電子放出しきい値以上の電圧を、電子ビームを放出しない素子行には電子放出しきい値以下の電圧を印加する。各素子行間の共通配線 $D_2 \sim D_n$ は、例えば D_2 、 D_n を同一配線とすることもできる。

【0121】図12は、梯子型配置の電子源を備えた画像形成装置におけるパネル構造の一例を示す模式図である。120はグリッド電極、121は電子が通過するため空孔、122は D_1 、 D_2 、… D_n よりなる容器外端子である。123はグリッド電極120と接続された G_1 、 G_2 、… G_n からなる容器外端子、110は各素子行間の共通配線を同一配線とした電子源である。図12においては、図8、図11に示した部位と同じ部位には、これらの図に付したのと同一の符号を付している。尚、各素子の導電性膜は便宜上省略する。ここに示した画像形成装置と図8に示した単純マトリクス配置の画像形成装置との大きな違いは、電子源基板110とフェースプレート86の間にグリッド電極120を備えているか否かである。

【0122】グリッド電極120は、電子放出素子から放出された電子ビームを変調するためのものであり、梯子型配置の素子行と直交して設けられたストライブ状の電極に電子ビームを通過させるため、各素子に対応して

1個ずつ円形の空孔121が設けられている。グリッドの形状や設置位置は図12に示したものに限定されるものではない。例えば、空孔としてメッシュ状に多数の通過口を設けることもでき、グリッドを電子放出素子の周囲や近傍に設けることもできる。

【0123】容器外端子122及びグリッド容器外端子123は、不図示の制御回路と電気的に接続されている。

【0124】本例の画像形成装置では、素子行を1列ずつ順次駆動(走査)していくのと同期してグリッド電極列に画像1ライン分の変調信号を同時に印加する。これにより、各電子ビームの蛍光体への照射を制御し、画像を1ラインずつ表示することができる。

【0125】本発明の画像形成装置は、テレビジョン放送の表示装置、テレビ会議システムやコンピューター等の表示装置の他、感光性ドラム等を用いて構成された光プリンターとしての画像形成装置等としても用いることができる。

【0126】図13は、例えばテレビジョン放送をはじめとする種々の画像情報源より提供される画像情報を表示できるように構成した本発明の画像形成装置の一例を示す図である。

【0127】図中、1700はディスプレイパネル、1701はディスプレイパネルの駆動回路、1702はディスプレイコントローラ、1703はマルチブレクサ、1704はデコーダ、1705は入出力インターフェース回路、1706はCPU、1707は画像生成回路、1708～1710は画像メモリインターフェース回路、1711は画像入力インターフェース回路、1712及び1713はTV信号受信回路、1714は入力部である。

【0128】尚、本画像形成装置は、例えばテレビジョン信号のように、映像情報と音声情報の両方を含む信号を受信する場合には当然映像の表示と同時に音声を再生するものであるが、本発明の特徴と直接関係しない音声情報の受信、分離、再生、処理、記憶等に関する回路やスピーカー等については説明を省略する。

【0129】以下、画像信号の流れに沿って各部の機能を説明する。

【0130】先ず、TV信号受信回路1713は、例えば電波や空間光通信等のような無線伝送系を用いて伝送されるTV信号を受信するための回路である。受信するTV信号の方式は特に限られるものではなく、例えばNTSC方式、PAL方式、SECAM方式等、いずれの方式でも良い。また、これらよりさらに多数の走査線よりなるTV信号、例えばMUSE方式をはじめとするいわゆる高品位TV信号は、大面積化や大画素数化に適した前記ディスプレイパネルの利点を生かすのに好適な信号源である。

【0131】上記TV信号受信回路1713で受信され

たTV信号は、デコーダ1704に出力される。

【0132】また、TV信号受信回路1712は、例えば同軸ケーブルや光ファイバ等のような有線伝送系を用いて伝送されるTV信号を受信するための回路である。前記TV信号受信回路1713と同様に、受信するTV信号の方式は特に限られるものではなく、また本回路で受信されたTV信号もデコーダ1704に出力される。

【0133】画像入力インターフェース回路1711は、例えばTVカメラや画像読み取りスキャナーなどの画像入力装置から供給される画像信号を取り込むための回路で、取り込まれた画像信号はデコーダ1704に出力される。

【0134】画像メモリインターフェース回路1710は、ビデオテープレコーダ(以下「VTR」と称する)に記憶されている画像信号を取り込むための回路で、取り込まれた画像信号はデコーダ1704に出力される。

【0135】画像メモリインターフェース回路1709は、ビデオディスクに記憶されている画像信号を取り込むための回路で、取り込まれた画像信号はデコーダ1704に出力される。

【0136】画像メモリインターフェース回路1708は、静止画ディスクのように、静止画像データを記憶している装置から画像信号を取り込むための回路で、取り込まれた静止画像データはデコーダ1704に入力される。

【0137】入出力インターフェース回路1705は、本画像表示装置と、外部のコンピュータ、コンピュータネットワークもしくはプリンタなどの出力装置とを接続するための回路である。画像データや文字・図形情報の入出力や、場合によっては本画像形成装置の備えるCPU1706と外部との間で制御信号や数値データの入出力などを行なうことも可能である。

【0138】画像生成回路1707は、前記入出力インターフェース回路1705を介して外部から入力される画像データや文字・図形情報や、或いはCPU1706より出力される画像データや文字・図形情報に基づき、表示用画像データを生成するための回路である。本回路の内部には、例えば画像データや文字・図形情報を蓄積するための書き換え可能メモリや、文字コードに対応する画像パターンが記憶されている読み出し専用メモリや、画像処理を行なうためのプロセッサ等をはじめとして、画像の生成に必要な回路が組み込まれている。

【0139】本回路により生成された表示用画像データは、デコーダ1704に出力されるが、場合によっては前記入出力インターフェース回路1705を介して外部のコンピュータネットワークやプリンタに出力することも可能である。

【0140】CPU1706は、主として本画像表示装置の動作制御や、表示画像の生成や選択、編集に関わる作業を行なう。

【0141】例えば、マルチブレクサ1703に制御信号を出し、ディスプレイパネルに表示する画像信号を適宜選択したり組み合わせたりする。その際には表示する画像信号に応じてディスプレイパネルコントローラ1702に対して制御信号を発生し、画面表示周波数や走査方法（例えばインターレースかノンインターレースか）や一画面の走査線の数など表示装置の動作を適宜制御する。また、前記画像生成回路1707に対して画像データや文字・图形情報を直接出力したり、或いは前記入出力インターフェース回路1705を介して外部のコンピュータやメモリをアクセスして画像データや文字・图形情報を入力する。

【0142】尚、CPU1706は、これ以外の目的の作業にも関わるものであっても良い。例えば、パーソナルコンピュータやワードプロセッサ等のように、情報を生成したり処理する機能に直接関わっても良い。或いは前述したように、入出力インターフェース回路1705を介して外部のコンピュータネットワークと接続し、例えば数値計算等の作業を外部機器として共同して行なっても良い。

【0143】入力部1714は、前記CPU1706に使用者が命令やプログラム、或いはデータなどを入力するためのものであり、例えばキーボードやマウスの他、ジョイスティック、バーコードリーダー、音声認識装置等の多様な入力機器を用いることが可能である。

【0144】デコーダ1704は、前記1707～1713より入力される種々の画像信号を3原色信号、または輝度信号とI信号、Q信号に逆変換するための回路である。尚、図中に点線で示すように、デコーダ1704は内部に画像メモリを備えていることが望ましい。これは、例えばMUSE方式をはじめとして、逆変換する際に画像メモリを必要とするようなテレビ信号を扱うためである。また、画像メモリを備えることにより、静止画像の表示が容易になる。或いは前記画像生成回路1707及びCPU1706と共同して、画像の間引き、補完、拡大、縮小、合成をはじめとする画像処理や編集が容易になるという利点が得られる。

【0145】マルチブレクサ1703は、前記CPU1706より入力される制御信号に基づき、表示画像を適宜選択するものである。即ち、マルチブレクサ1703はデコーダ1704から入力される逆変換された画像信号の内から所望の画像信号を選択して駆動回路1701に出力する。その場合には、一画面表示時間内で画像信号を切り換えて選択することにより、いわゆる多画面テレビのように、一画面を複数の領域に分けて領域によって異なる画像を表示することも可能である。

【0146】ディスプレイパネルコントローラ1702は、前記CPU1706より入力される制御信号に基づき、駆動回路1701の動作を制御するための回路である。

【0147】ディスプレイパネルの基本的な動作に関わるものとして、例えばディスプレイパネルの駆動用電源（不図示）の動作シーケンスを制御するための信号を駆動回路1701に対して出力する。ディスプレイパネルの駆動方法に関わるものとして、例えば画面表示周波数や走査方法（例えばインターレースかノンインターレースか）を制御するための信号を駆動回路1701に対して出力する。また、場合によっては、表示画像の輝度やコントラストや色調やシャープネスといった画質の調整に関わる制御信号を駆動回路1701に対して出力する場合もある。

【0148】駆動回路1701は、ディスプレイパネル1700に印加する駆動信号を発生するための回路であり、前記マルチブレクサ1703から入力される画像信号と、前記ディスプレイパネルコントローラ1702より入力される制御信号に基づいて動作するものである。

【0149】以上、各部の機能を説明したが、図13に例示した構成により、本画像形成装置においては、多様な画像情報源より入力される画像情報をディスプレイパネル1700に表示することが可能である。即ち、テレビジョン放送をはじめとする各種の画像信号は、デコーダ1704において逆変換された後、マルチブレクサ1703において適宜選択され、駆動回路1701に入力される。一方、ディスプレイコントローラ1702は、表示する画像信号に応じて駆動回路1701の動作を制御するための制御信号を発生する。駆動回路1701は、上記画像信号と制御信号に基づいてディスプレイパネル1700に駆動信号を印加する。これにより、ディスプレイパネル1700において画像が表示される。これらの一連の動作は、CPU1706により統括的に制御される。

【0150】本画像形成装置においては、前記デコーダ1704に内蔵する画像メモリや、画像生成回路1707及び情報の中から選択したもの表示するだけでなく、表示する画像情報に対して、例えば拡大、縮小、回転、移動、エッジ強調、間引き、補完、色変換、画像の縦横比変換等をはじめとする画像処理や、合成、消去、接続、入れ替え、嵌め込み等をはじめとする画像編集を行なうことも可能である。また、上記画像処理や画像編集と同様に、音声情報に関しても処理や編集を行なうための専用回路を設けても良い。

【0151】従って、本画像形成装置は、テレビジョン放送の表示機器、テレビ会議の端末機器、静止画像及び動画像を扱う画像編集機器、コンピュータの端末機器、ワードプロセッサをはじめとする事務用端末機器、ゲーム機などの機能を一台で兼ね備えることが可能で、産業用或いは民生用として極めて応用範囲が広い。

【0152】尚、図13は、電子放出素子を電子ビーム源とする表示パネルを用いた画像形成装置とする場合の構成の一例を示したに過ぎず、本発明の画像形成装置が

これのみに限定されるものでないことは言うまでもない。

【0153】例えば、図13の構成要素の内、使用目的上必要のない機能に関わる回路は省いてもさしつかえない。また、これとは逆に、使用目的によってはさらに構成要素を追加しても良い。例えば、本画像表示装置をテレビ電話機として応用する場合には、テレビカメラ、音声マイク、照明器、モ뎀を含む送受信回路等を構成要素に追加するのが好適である。

【0154】本画像形成装置においては、電子放出素子を電子源としているので、ディスプレイパネルの薄型化が容易なため、画像形成装置の奥行きを小さくすることができます。それに加えて、電子放出素子を電子ビーム源とする表示パネルは大画面化が容易で輝度が高く、視野角特性にも優れるため、画像形成装置は、臨場感にあふれ、迫力に富んだ画像を視認性良く表示することが可能である。

【0155】

【実施例】【合成例1】200m1のナス型フラスコに0.5gの酢酸バラジウムと50m1のイソプロピルアルコール(IPA)を入れ、フラスコを水冷しつつ0.33gのエチレンジアミンを10m1のIPAに溶解した溶液を徐々に加えた。溶媒をエバボレータにより除き、少量のIPAを加え加熱溶解させた。溶液を熱時ろ過して冷却し、酢酸バラジウム-エチレンジアミン錯体を再結晶させた。空気中でのTG測定の結果、酢酸バラジウム-エチレンジアミン錯体の分解温度は205~270°Cであった。

【0156】【合成例2】200m1のナス型フラスコに0.5gの酢酸銅と50m1のイソプロピルアルコール(IPA)を入れ、フラスコを水冷しつつ0.40gのエチレンジアミンを10m1のIPAに溶解した溶液を徐々に加えた。溶媒をエバボレータにより除き、少量のIPAを加え加熱溶解させた。溶液を熱時ろ過して冷却し、酢酸銅-エチレンジアミン錯体を再結晶させた。空気中でのTG測定の結果、酢酸銅-エチレンジアミン錯体の分解温度は196~255°Cであった。

【0157】【合成例3】200m1のナス型フラスコに0.5gの酢酸亜鉛水和物と50m1のイソプロピルアルコール(IPA)を入れ、フラスコを水冷しつつ0.30gのエチレンジアミンを10m1のIPAに溶解した溶液を徐々に加えた。溶媒をエバボレータにより除き、少量のIPAを加え加熱溶解させた。溶液を熱時ろ過して冷却し、酢酸亜鉛-エチレンジアミン錯体を再結晶させた。空気中でのTG測定の結果、酢酸亜鉛-エチレンジアミン錯体の分解温度は140~208°Cであった。

【0158】【合成例4】200m1のナス型フラスコに0.5gの酢酸ロジウムと50m1のイソプロピルアルコール(IPA)を入れ、フラスコを水冷しつつ0.

26gのエチレンジアミンを10m1のIPAに溶解した溶液を徐々に加えた。溶媒をエバボレータにより除き、少量のIPAを加え加熱溶解させた。溶液を熱時ろ過して冷却し、酢酸ロジウム-エチレンジアミン錯体を再結晶させた。空気中でのTG測定の結果、酢酸ロジウム-エチレンジアミン錯体の分解温度は212~287°Cであった。

【0159】【合成例5】酢酸バラジウム0.5gにイソプロピルアルコール20m1を加えて攪拌し、プロピレンジアミン0.4gを添加し、室温で4時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加えて結晶化させ、ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(プロピレンジアミン)を得た。空気中でのTG測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(プロピレンジアミン)錯体の分解温度は212~348°Cであった。

【0160】【合成例6】酢酸バラジウム1.0gにイソプロピルアルコール35m1を加えて攪拌し、2-メチル-1,2-プロパンジアミン1.0gを添加し、室温で4時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加え、攪拌後、ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(2-メチル-1,2-プロパンジアミン)を得た。空気中でのTG測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(2-メチル-1,2-プロパンジアミン)錯体の分解温度は262~297°Cであった。

【0161】【合成例7】酢酸バラジウム1.0gにイソプロピルアルコール35m1を加えて攪拌し、1,2-シクロヘキサンジアミン1.5gを添加し、室温で4時間攪拌した。反応後、不溶物をろ過した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、ろ取した。さらにアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(1,2-シクロヘキサンジアミン)を得た。空気中でのTG測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(1,2-シクロヘキサンジアミン)錯体の分解温度は262~283°Cであった。

【0162】【合成例8】酢酸バラジウム0.5gにイソプロピルアルコール25m1を加えて攪拌し、o-フェニレンジアミン0.51gを添加し、室温で4時間攪拌した。反応後、不溶物をろ過した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、ろ取した。さらにアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(o-フェニレンジアミン)を得た。空気中でのTG測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(o-フェニレンジアミン)錯体の分解温度は262~283°Cであった。

エニレンジアミン) 錯体の分解温度は 196~286°C であった。

【0163】[合成例9] 酢酸バラジウム 0.5 g にイソプロピルアルコール 25 ml を加えて攪拌し、トリメチレンジアミン 0.4 g を添加し、室温で 4 時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加え、攪拌後ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(トリメチレンジアミン)を得た。空気中での TG 測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(トリメチレンジアミン) 錯体の分解温度は 207~274°C であった。

【0164】[合成例10] 酢酸バラジウム 0.5 g にイソプロピルアルコール 25 ml を加えて攪拌し、ペンタン-1,3-ジアミン 0.6 g を添加し、室温で 4 時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加え、攪拌後ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(ペンタン-1,3-ジアミン)を得た。空気中での TG 測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(ペンタン-1,3-ジアミン) 錯体の分解温度は 191~243°C であった。

【0165】[合成例11] 酢酸バラジウム 2.0 g にエチルアルコール 55 ml を加えて攪拌し、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン 2.4 g を添加し、室温で 4,5 時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加え、攪拌後ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン)を得た。空気中での TG 測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン) 錯体の分解温度は 232~234°C であった。

【0166】[合成例12] 酢酸バラジウム 0.5 g にイソプロピルアルコール 25 ml を加えて攪拌し、1,4-ブタンジアミン 0.5 g を添加し、室温で 4,5 時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加え、攪拌後ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(1,4-ブタンジアミン)を得た。空気中での TG 測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(1,4-ブタンジアミン) 錯体の分解温度は 201~267°C であった。

【0167】[合成例13] 酢酸バラジウム 0.5 g にイソプロピルアルコール 25 ml を加えて攪拌し、N-メチルエチレンジアミン 0.43 g を添加し、室温で 5

時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加え、攪拌後ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(N-メチルエチレンジアミン)を得た。空気中での TG 測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(N-メチルエチレンジアミン) 錯体の分解温度は 195~261°C であった。

【0168】[合成例14] 酢酸バラジウム 0.5 g にイソプロピルアルコール 25 ml を加えて攪拌し、N,N'-ジメチルエチレンジアミン 0.5 g を添加し、室温で 5 時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加え、攪拌後ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(N,N'-ジメチルエチレンジアミン)を得た。空気中での TG 測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(N,N'-ジメチルエチレンジアミン) 錯体の分解温度は 192~272°C であった。

【0169】[合成例15] 酢酸バラジウム 0.5 g にイソプロピルアルコール 32 ml を加えて攪拌し、2,3-ナフチレンジアミン 0.8 g を添加し、室温で 6 時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加え、攪拌後ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(2,3-ナフチレンジアミン)を得た。空気中での TG 測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(2,3-ナフチレンジアミン) 錯体の分解温度は 179~321°C であった。

【0170】[合成例16] 酢酸バラジウム 0.5 g にイソプロピルアルコール 38 ml を加えて攪拌し、1,8-ナフチレンジアミン 0.8 g を添加し、室温で 6 時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加え、攪拌後ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(1,8-ナフチレンジアミン)を得た。空気中での TG 測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(1,8-ナフチレンジアミン) 錯体の分解温度は 222~345°C であった。

【0171】[合成例17] 酢酸バラジウム 0.5 g にイソプロピルアルコール 38 ml を加えて攪拌し、2,2'-ビビリジル 0.8 g を添加し、室温で 6 時間攪拌した。反応後、不溶物をろ過した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、ろ取した。さらにアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-(2,2'-ビビリジル)を得た。空気中での T

G測定の結果、酢酸バラジウム-(2, 2'-ビビリジル)錯体の分解温度は245~357°Cであった。

【0172】[合成例18]酢酸バラジウム0.5gにイソプロピルアルコール25mlを加えて攪拌し、8-アミノ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン0.8gを添加し、室温で4時間攪拌した。反応後、不溶物をろ過した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、ろ取した。さらにアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(8-アミノ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン)を得た。空気中でのTG測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(8-アミノ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン)錯体の分解温度は177~285°Cであった。

【0173】[合成例19]酢酸バラジウム0.5gにイソプロピルアルコール25mlを加えて攪拌し、ホモビペラジン0.5gを添加し、室温で3時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加え、攪拌後ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(ホモビペラジン)を得た。空気中でのTG測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(ホモビペラジン)錯体の分解温度は220~285°Cであった。

【0174】[合成例20]酢酸バラジウム0.5gにイソプロピルアルコール25mlを加えて攪拌し、ビペラジン0.43gを添加し、室温で4時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加え、攪拌後ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-(ビペラジン)を得た。空気中でのTG測定の結果、酢酸バラジウム-(ビペラジン)錯体の分解温度は211~267°Cであった。

【0175】[合成例21]酢酸バラジウム0.5gにイソプロピルアルコール30mlを加えて攪拌し、2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンジアミン0.5gを添加し、室温で5時間攪拌した。反応後、不溶物をろ過した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、ろ取した。さらにアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンジアミン)を得た。空気中でのTG測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンジアミン)錯体の分解温度は21~377°Cであった。

【0176】[合成例22]酢酸バラジウム0.5gにイソプロピルアルコール25mlを加えて攪拌し、2-アミノベンジルアミン0.6gを添加し、室温で2.5

時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加え、攪拌後ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(2-アミノベンジルアミン)を得た。空気中でのTG測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(2-アミノベンジルアミン)錯体の分解温度は235~296°Cであった。

【0177】[合成例23]酢酸バラジウム0.5gにイソプロピルアルコール25mlを加えて攪拌し、2-アミノメチルビリジン0.6gを添加し、室温で4時間攪拌した。反応後、反応混合物をろ過し、ろ液を減圧下に留去した。残査にアセトンを加え、攪拌後ろ取した。この結晶にアセトンを加えてよく攪拌し、再びろ取した。この操作を繰り返し、結晶をアセトンで充分に洗い、真空乾燥して、酢酸バラジウム-ビス(2-アミノメチルビリジン)を得た。空気中でのTG測定の結果、酢酸バラジウム-ビス(2-アミノメチルビリジン)錯体の分解温度は177~268°Cであった。

【0178】[比較合成例1]酢酸バラジウムにエタノールアミンが四配位している酢酸バラジウム-テトラキス(エタノールアミン)錯体の空気中でのTGによる分解温度はおよそ133~315°Cである。本発明に使用する金属含有水溶液中の金属キレート錯体のほうが分解開始温度が高めであり、分解に要する温度範囲も狭めである。

【0179】[比較合成例2]酢酸バラジウム-テトラキス(エタノールアミン)錯体を22mgをサンプルビンに量り、水を加えて1gとしサンプルビンの蓋を閉めた。また酢酸バラジウム-ビス(エチレンジアミン)錯体16.2mgをサンプルビンに量り、水を加えて1gとしサンプルビンの蓋を閉めた。ともにPd濃度0.5%とした。次いで、約100°Cの浴中に両サンプルビンを蓋の下まで入れて観察したところ、酢酸バラジウム-テトラキス(エタノールアミン)錯体水溶液は約30分でPdの析出が見られたが、酢酸バラジウム-ビス(エチレンジアミン)錯体水溶液は5時間後でも変化がなかった。

【0180】以上のように酢酸バラジウム-ビス(エチレンジアミン)錯体は約100°Cの水溶液中でも安定性を示した。

【0181】[実施例1]本実施例の電子放出素子として図1に示す構成の電子放出素子を図3の工程に沿って作製した。

【0182】基板1として石英基板を用い、これを有機溶剤により充分に洗浄後、該基板1面上に、白金からなる素子電極2, 3を5組形成した。この時、素子電極間隔Lは10μmとし、素子電極の幅Wを500μm、その厚さを100nmとした。

【0183】0.5gの酢酸バラジウム-エチレンジア

ミン錯体、0.05 g の 8.6% ケン化ポリビニルアルコール（平均重合度 500）、1.5 g のイソプロピルアルコール、1 g のエチレングリコール、0.1 g のトリスヒドロキシメチルアミノメタンを探り、水を加えて全量を 100 g とし、パラジウム含有水溶液を得た。

【0184】このパラジウム含有水溶液をボアサイズ 0.25 μm のメンブランフィルターでろ過し、キヤノン（株）製のバブルジェットヘッド BC-01 に充填し（ヘッド部分の構造模式図を図 2 に示した）、所定のヘッド内ヒーターに外部より 20 V の直流電圧を 7 μsec 印加して、前記の石英基板の素子電極 2, 3 のギャップ部分に上記パラジウム含有水溶液を吐出した。ヘッドと基板の位置を保持したままさらに 5 回吐出を繰り返した。液滴はほぼ円形でその直径は約 110 μm となつた。

【0185】この基板を 2 時間風乾してから、大気雰囲気 300 °C のオーブン中で 10 分加熱して前記パラジウム化合物を基板上で分解堆積させたところ、酸化パラジウムからなる導電性膜が生成した。結晶の析出もなく均一な酸化パラジウム膜が生成していた。

【0186】次に、素子電極間に電圧を印加し、上酸化パラジウム膜に通電処理（フォーミング処理）することにより作製した。フォーミング処理の電圧波形は図 4 (a) に示す波形を用い、T₁ を 1 msec、T₂ を 10 msec とし、三角波の波高値（フォーミング時のピーク電圧）は 5 V とし、フォーミング処理は約 1 × 10⁻⁴ Pa の真空雰囲気下で 60 秒間行った。得られた導電性膜間のシート抵抗値のバラツキは 10 % であった。

【0187】以上のようにして作製された素子について、その電子放出特性の測定を図 5 に示した測定評価装置を用いて行った。尚、本例では、アノード電極と電子放出素子間の距離を 4 mm、アノード電極の電位を 1 kV、電子放出特性測定時の真空装置内の圧力を 1 × 10⁻⁴ Pa とした。

【0188】その結果、図 6 に示したような電流-電圧特性が得られた。5 組の素子は平均して、素子電圧 7.5 V 程度から急激に放出電流 I_e が増加し、素子電圧 1 *

* 6 V では素子電流 I_e が 2.4 mA、放出電流 I_a が 1.0 μA であり、電子放出効率 η = I_a / I_e は 0.042 % であった。

【0189】また、アノード電極 54 の替わりに、前述した蛍光膜とメタルバックを有するフェースプレートを真空装置内に配置した。こうして電子源からの電子放出を試みたところ蛍光膜の一部が発光し、素子電流 I_e に応じて発光の強さが変化した。こうして本素子が発光表示素子として機能することがわかった。

【0190】以上説明した実施例中、電子放出部を形成する際に、素子の電極間に三角波パルスを印加してフォーミング処理を行っているが、素子の電極間に印加する波形は三角波に限定することではなく、矩形波など所望の波形を用いてもよく、その波高値及びパルス幅・パルス間隔等についても上述の値に限ることなく、電子放出部が良好に形成されれば所望の値を選択することができる。

【0191】【比較例 1】酢酸パラジウム-モノエタノールアミン錯体を使用した以外は、実施例 1 と同様に 5 組の電子放出素子を作製した。その際、大気雰囲気下、錯体を基板上で分解堆積させ、酸化パラジウムからなる微粒子膜を生成するのに 350 °C のオーブン中で 15 分間加熱する必要があった。300 °C で 10 分間の加熱では完全には酸化パラジウム微粒子膜とはならず、有機成分が残留していることが熱天秤測定により観測された。導電性膜間のシート抵抗値のバラツキは 20 % であった。さらに実施例 1 と同様に電子放出効率を測定したところ、0.03 % であった。

【0192】【実施例 2～4】合成例 2～4 で合成した錯体を用いて実施例 1 と同様にして各実施例についてそれぞれ 5 組の電子放出素子を作製した。作製条件、電子放出効率及びシート抵抗値のバラツキを表 1 に示す。尚、導電性膜を光学顕微鏡で観察したところ、結晶の析出もなく均一な膜が生成していた。

【0193】

【表 1】

| | 金属キレート錯体 | 焼成温度 | 焼成時間 | 電子放出効率 | シート抵抗値のバラツキ |
|------|------------------|-------|------|--------|-------------|
| 実施例2 | 酢酸銅-エチレングリコール錯体 | 280°C | 8分 | 0.035% | 13% |
| 実施例3 | 酢酸亜鉛-エチレングリコール錯体 | 240°C | 8分 | 0.033% | 16% |
| 実施例4 | 酢酸カム-エチレングリコール錯体 | 320°C | 10分 | 0.039% | 12% |

【0194】さらに実施例 1 と同様のフォーミング及び活性化工程を経て電子放出素子を作製した。素子の作製後、素子電圧 1.4 ～ 1.8 V において電子放出現象が確認できた。

【0195】【実施例 5～17】以下に示した金属キレート錯体を使用した金属含有水溶液を調製し、これらを実施例 1 と同様にしてバブルジェット方式により、各実

施例の水溶液をそれぞれ 5 組の素子電極の各ギャップ部分に吐出した。各実施例の基板を 2% 水素を含むヘリウム雰囲気下で 15 分間 400 °C で熱処理し、金属化合物を熱分解して導電性膜を形成した。導電性膜を光学顕微鏡で観察したところ、結晶の析出もなく均一膜であった。

【0196】さらに実施例 1 と同様のフォーミング及び

活性化工程を経て電子放出素子を作製した。素子の作製 * %以下であった。
後、素子電圧14~18Vにおいて電子放出現象が確認
できた。いずれの場合もシート抵抗値のバラツキは15*

実施例5

| | | |
|--------------------------|------------------------|----------|
| $(CH_3COO)_2Cu$ | $(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2$ | 0. 44 g |
| 86%ケン化ポリビニルアルコール(重合度500) | | 0. 05 g |
| イソプロピルアルコール | | 5. 0 g |
| エチレングリコール | | 1. 0 g |
| 2-アミノ-1-ブタノール | | 0. 5 g |
| 水 | | 93. 01 g |

【0198】

実施例6

| | | |
|--------------------------|------------------------|----------|
| $(CH_3COO)_2Zn$ | $(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2$ | 0. 44 g |
| 86%ケン化ポリビニルアルコール(重合度500) | | 0. 05 g |
| イソプロピルアルコール | | 5. 0 g |
| エチレングリコール | | 1. 0 g |
| アミノメチルプロパンジオール | | 0. 5 g |
| 水 | | 93. 01 g |

【0199】

実施例7

| | | |
|--------------------------|------------------------|----------|
| $(CH_3COO)_2Rh$ | $(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2$ | 0. 5 g |
| 86%ケン化ポリビニルアルコール(重合度500) | | 0. 05 g |
| イソプロピルアルコール | | 25. 0 g |
| エチレングリコール | | 1. 0 g |
| トリスヒドロキシメチルアミノアルコール | | 0. 5 g |
| 水 | | 73. 01 g |

【0200】

実施例8

| | | |
|--------------------------|------------------------|----------|
| $(CH_3COO)_2Fe$ | $(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2$ | 0. 51 g |
| 86%ケン化ポリビニルアルコール(重合度500) | | 0. 05 g |
| イソプロピルアルコール | | 5. 0 g |
| エチレングリコール | | 3. 0 g |
| トリスヒドロキシメチルアミノアルコール | | 0. 5 g |
| 水 | | 92. 94 g |

【0201】

実施例9

| | | |
|--------------------------|------------------------|----------|
| $(C_4H_9COO)_2Pd$ | $(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2$ | 0. 62 g |
| 86%ケン化ポリビニルアルコール(重合度500) | | 0. 05 g |
| イソプロピルアルコール | | 35. 0 g |
| エチレングリコール | | 1. 0 g |
| トリスヒドロキシメチルアミノアルコール | | 5. 0 g |
| 水 | | 58. 33 g |

【0202】

実施例10

| | | |
|--------------------------|------------------------|----------|
| $(C_4H_9COO)_2Pd$ | $(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2$ | 0. 62 g |
| 86%ケン化ポリビニルアルコール(重合度500) | | 0. 05 g |
| イソプロピルアルコール | | 15. 0 g |
| エチレングリコール | | 3. 0 g |
| トリスヒドロキシメチルアミノアルコール | | 0. 5 g |
| 水 | | 80. 83 g |

【0203】

実施例11

| | | |
|---------------------------|----------------------------|--------|
| $(CH_3COO)_2Pd$ | $[H_2NCH_2CH(CH_3)NH_2]_2$ | |
| 8.6%ケン化ポリビニルアルコール(重合度450) | | 0.60g |
| イソプロビルアルコール | | 0.05g |
| エチレングリコール | | 25.0g |
| アミノメチルプロパンジオール | | 1.0g |
| 水 | | 0.5g |
| | | 72.85g |

【0204】

10

実施例12

| | | |
|---------------------------|--------------------|--------|
| $(C_3H_7COO)_2Zn$ | $(H_2N-Cy-NH_2)_2$ | 0.8g |
| 9.2%ケン化ポリビニルアルコール(重合度600) | | 0.05g |
| イソプロビルアルコール | | 20.0g |
| エチレングリコール | | 0.2g |
| アミノメチルプロパンジオール | | 0.5g |
| 水 | | 78.45g |

【0205】

実施例13

| | | |
|----------------------------|----------------------------|--------|
| $(C_3H_7COO)_2Sn$ | $(H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2)_2$ | 0.6g |
| 8.6%ケン化ポリビニルアルコール(重合度1200) | | 0.05g |
| イソプロビルアルコール | | 20.0g |
| エチレングリコール | | 1.0g |
| 3-アミノ-1-ブロバンジオール | | 0.5g |
| 水 | | 77.85g |

【0206】

実施例14

| | | |
|---------------------------|----------------------------|-------|
| $(C_3H_7COO)_2Cu$ | $(CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3)_2$ | 0.8g |
| 8.6%ケン化ポリビニルアルコール(重合度500) | | 0.5g |
| イソプロビルアルコール | | 20.0g |
| エチレングリコール | | 1.0g |
| トリスヒドロキシメチルアミノメタン | | 1.0g |
| 水 | | 76.7g |

【0207】

実施例15

| | | |
|---------------------------|---------------------------------|--------|
| $(C_4H_9COO)_2Fe$ | $(H_2NCH_2C(CH_3)_2CH_2NH_2)_2$ | 0.9g |
| 8.6%ケン化ポリビニルアルコール(重合度500) | | 0.01g |
| イソプロビルアルコール | | 15.0g |
| エチレングリコール | | 1.0g |
| トリスヒドロキシメチルアミノメタン | | 2.0g |
| 水 | | 81.09g |

【0208】

実施例16

| | | |
|---------------------------|------------------------------|-------|
| $(CH_3COO)_2Cr$ | $((CH_3)_2NHCH_2CH_2NH_2)_2$ | 1.0g |
| 8.6%ケン化ポリビニルアルコール(重合度500) | | 0.05g |
| イソプロビルアルコール | | 15.0g |
| エチレングリコール | | 2.0g |

39

40

| | |
|------------------------|--------------------|
| トリスヒドロキシメチルアミノメタン 水 | 0. 5 g 81. 45 g |
|------------------------|--------------------|

【0209】

実施例17

| | |
|--|----------|
| (HCOO) ₂ Cu ((CH ₃) ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂ | 0. 6 g |
| 78%ケン化ポリビニルアルコール(重合度500) | 0. 05 g |
| イソプロピルアルコール | 20. 0 g |
| エチレングリコール | 1. 0 g |
| トリスヒドロキシメチルアミノメタン | 0. 5 g |
| 水 | 77. 85 g |

(Cyはシクロヘキシレン基をあらわす)

【0210】[比較例2~4]以下に示す組成のバラジウム含有水溶液を調製し、実施例1のバラジウム含有水溶液の代わりに用いて、実施例1と同様の条件で各水溶液をそれぞれ5組の素子電極部分に塗布した。さらに実施例1と同様のフォーミング及び活性化工程を経て電子放出素子を作製した。素子作製後、素子電圧14~18*

*Vにおいて電子放出現象が確認できた。いずれの場合もシート抵抗値のバラツキは20~25%であった。シート抵抗値のバラツキはアルコールアミン錯体も金属キレート錯体も25%以下とバラツキは小さめであったが、金属キレート錯体の方がさらにバラツキが小さかった。

【0211】

比較例2

| | |
|---|----------|
| (C ₂ H ₅ COO) ₂ Zn (H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH) ₂ | 0. 8 g |
| 86%ケン化ポリビニルアルコール(重合度500) | 0. 05 g |
| イソプロピルアルコール | 5. 0 g |
| エチレングリコール | 1. 0 g |
| アミノメチルプロパンジオール | 0. 5 g |
| 水 | 93. 45 g |

【0212】

比較例3

| | |
|---|----------|
| (CH ₃ COO) ₂ Cu (H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH) ₂ | 1. 1 g |
| 86%ケン化ポリビニルアルコール(重合度500) | 0. 05 g |
| イソプロピルアルコール | 5. 0 g |
| エチレングリコール | 1. 0 g |
| 2-アミノ-1-ブタノール | 0. 5 g |
| 水 | 92. 25 g |

【0213】

比較例4

| | |
|---|----------|
| (C ₄ H ₉ COO) ₂ Pd (H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH) ₂ | 3. 0 g |
| 86%ケン化ポリビニルアルコール(重合度500) | 0. 05 g |
| イソプロピルアルコール | 25. 0 g |
| エチレングリコール | 1. 0 g |
| 2-アミノ-1-ブタノール | 0. 5 g |
| 水 | 70. 45 g |

【0214】[実施例18]16行×16列の256個の素子電極とマトリクス状配線とを形成した基板(図7参照)の各対向電極に対して、それぞれ実施例1と同様にして、金属キレート錯体を含む金属含有水溶液をバブルジェット方式のインクジェット装置により付与し、焼成した後、フォーミング処理を行い電子源基板とした。

【0215】この電子源基板にリアプレート、支持枠、フェースプレートを接続し、真空封止して図8の概念図に従う画像形成装置を作製した。端子D_{x1}~D_{x16}と端子D_{y1}~D_{y16}を通じて各素子に時分割で所定電圧を印

加し、高圧端子(図7の87)を通じてメタルバックに高電圧を印加することによって、任意のマトリクス画像パターンを表示することができた。

【0216】

【発明の効果】本発明の電子放出素子製造用金属含有水溶液は溶液が長期にわたり保存安定性を有し、基板上に塗布した際に基板濡れが良好で金属化合物の析出等が発生せず、塗膜の厚さが均一となる。よって、この金属含有水溶液を用いることにより、厚さの均一な導電性膜を形成することができ、均一な電子放出特性を示す電子放

出素子を複数個、簡便な工程で、歩留まりよく製造する事ができる。その結果、表示特性が安定し、輝度むら等の少ない高品位の画像形成装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子放出素子の一実施形態である平面型の表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式図ある。

【図2】本発明の電子放出素子の製造方法に用いられるインクジェットヘッドの構成の一例を示す模式図である。

【図3】図1の電子放出素子の作製方法の一例を示す模式図である。

【図4】本発明の電子放出素子の電子放出部を形成するためのフォーミング電圧波形を示す図である。

【図5】本発明の電子放出素子の電子放出特性の測定に用いる測定評価装置の概略図である。

【図6】本発明の電子放出素子の放出電流 I_a 、素子電流 I_s 、と素子電圧 V_s の関係の一例を示すグラフである。

【図7】本発明の電子源の一実施形態の単純マトリクス配置の電子源を示す概略的構成図である。

【図8】単純マトリクス配置の電子源を用いた本発明の画像形成装置の一実施形態に用いる表示パネルの概略的構成図である。

【図9】図8に示した表示パネルにおける蛍光膜を示す図である。

【図10】図8に示した表示パネルを駆動する駆動回路の一例を示す図である。

【図11】本発明の電子源の一実施形態の梯子状配置の電子源を示す概略的構成図である。

【図12】梯子状配置の電子源を用いた本発明の画像形成装置の一実施形態に用いる表示パネルの概略的構成図である。

【図13】本発明の画像形成装置の一例を示すブロック図である。

【図14】従来の平面型表面伝導型電子放出素子を示す概略的構成図である。

【符号の説明】

1 基板

2, 3 素子電極

4 導電性膜

5 電子放出部

21 ヘッド本体

22 ヒーターまたはピエゾ素子

23 インク流路

24 ノズル

25 インク供給管

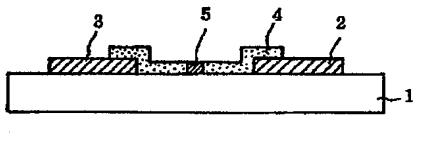
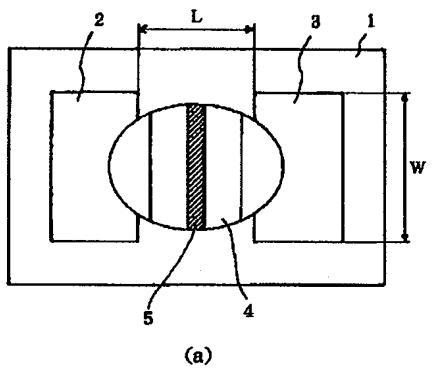
26 インク溜め

31 ノズル

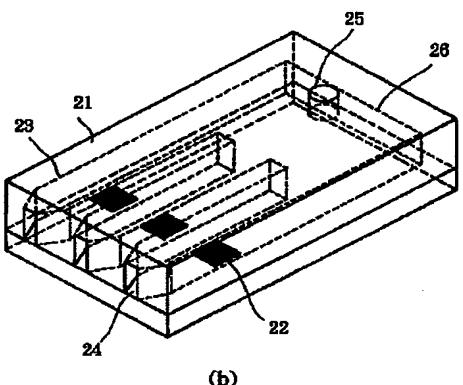
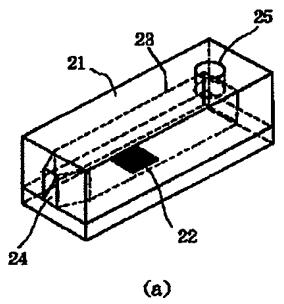
32 液滴

| | |
|------------|-----------------|
| 33 | 薄膜 |
| 50 | 電流計 |
| 51 | 電源 |
| 52 | 電流計 |
| 53 | 高圧電源 |
| 54 | アノード電極 |
| 55 | 真空容器 |
| 56 | 排気ポンプ |
| 71 | 電子源基板 |
| 72 | X方向配線 |
| 73 | Y方向配線 |
| 74 | 電子放出素子 |
| 75 | 結線 |
| 81 | リアプレート |
| 82 | 支持枠 |
| 83 | ガラス基板 |
| 84 | 蛍光膜 |
| 85 | メタルバック |
| 86 | フェースプレート |
| 88 | 外囲器 |
| 91 | 黒色導電材 |
| 92 | 蛍光体 |
| 101 | 表示パネル |
| 102 | 走査回路 |
| 103 | 制御回路 |
| 104 | シフトレジスタ |
| 105 | ラインメモリ |
| 106 | 同期信号分離回路 |
| 107 | 変調信号発生器 |
| 110 | 電子源基板 |
| 111 | 電子放出素子 |
| 112 | 共通配線 |
| 120 | グリッド電極 |
| 121 | 空孔 |
| 122, 123 | 容器外端子 |
| 1700 | ディスプレイパネル |
| 1701 | 駆動回路 |
| 1702 | ディスプレイコントローラ |
| 1703 | マルチブレクサ |
| 40 1704 | デコーダ |
| 1705 | 入出力インターフェース回路 |
| 1706 | CPU |
| 1707 | 画像生成回路 |
| 1708~1710 | 画像メモリインターフェース回路 |
| 1711 | 画像入力インターフェース回路 |
| 1712, 1713 | TV信号受信回路 |
| 1714 | 入力部 |

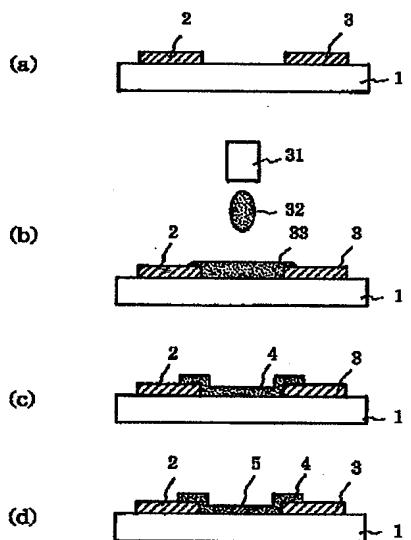
【図1】



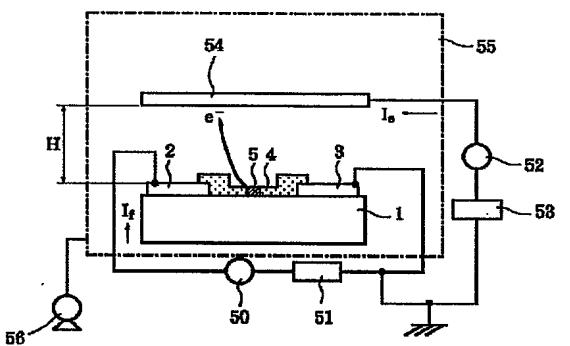
【図2】



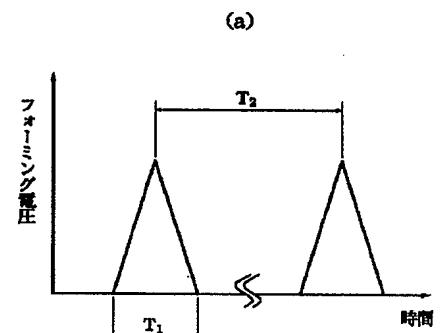
【図3】



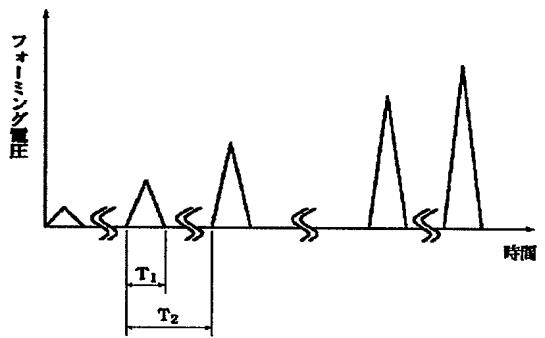
【図5】



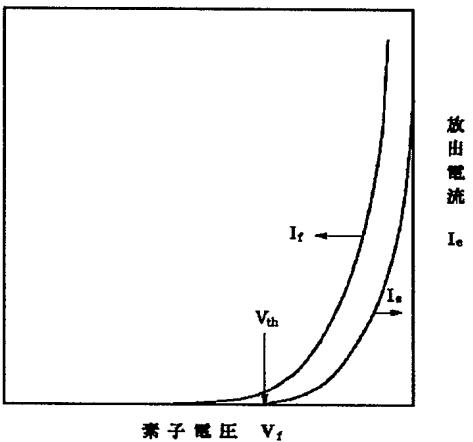
[図4]



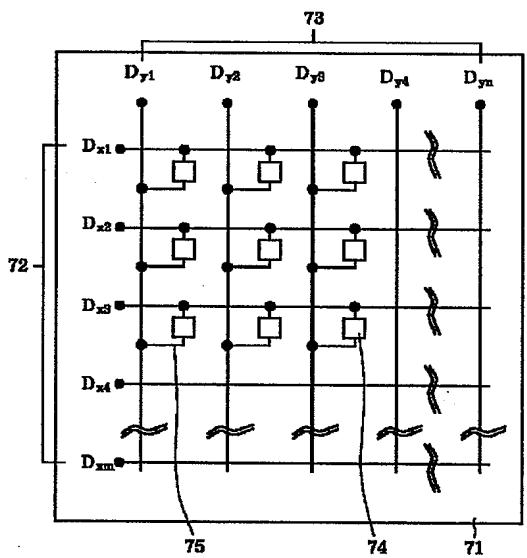
(b)



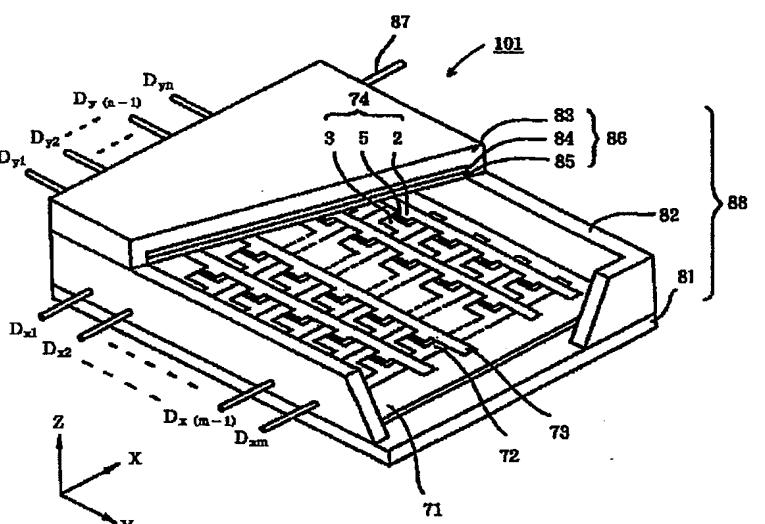
【図6】



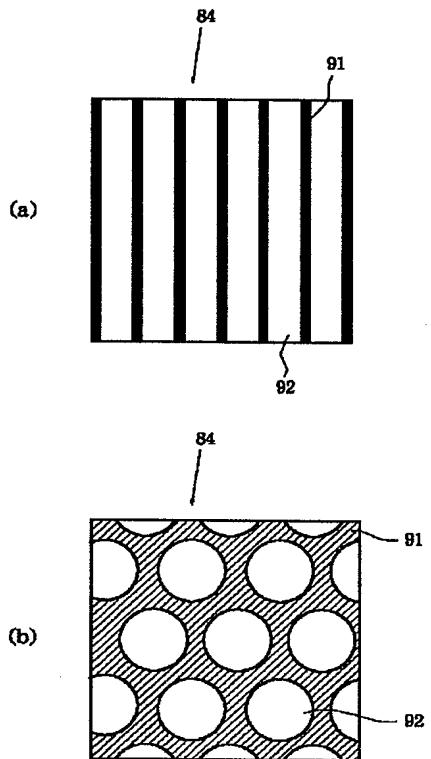
【図7】



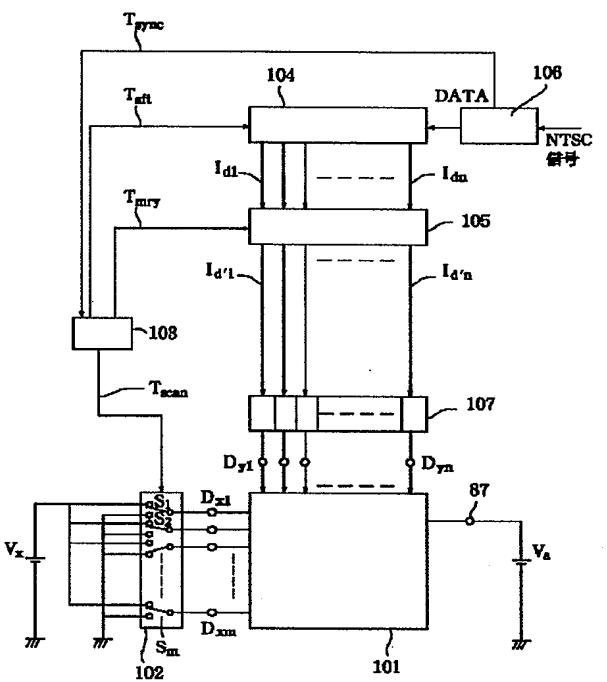
[圖 8]



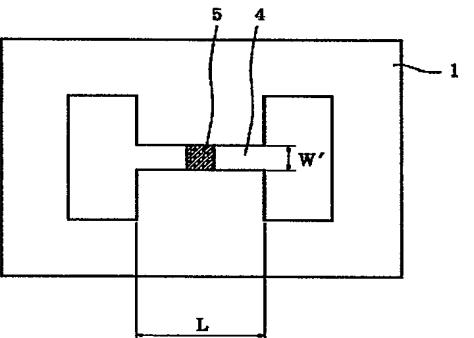
【図9】



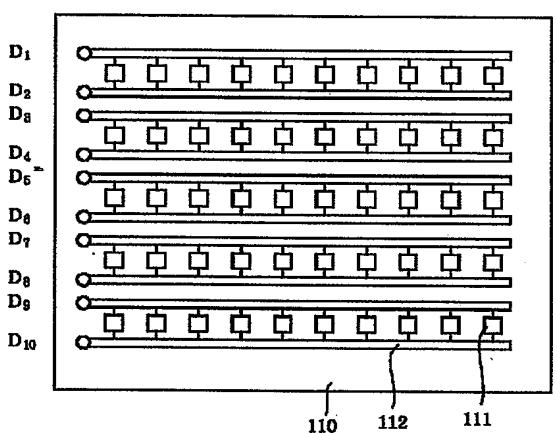
【図10】



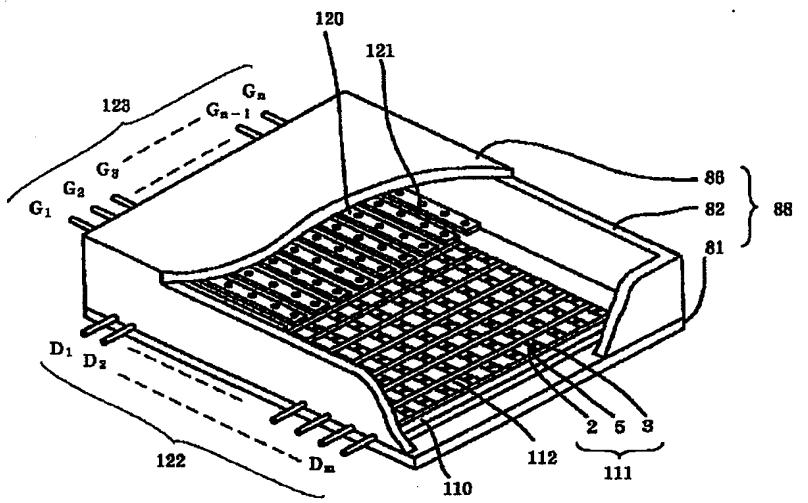
【図14】



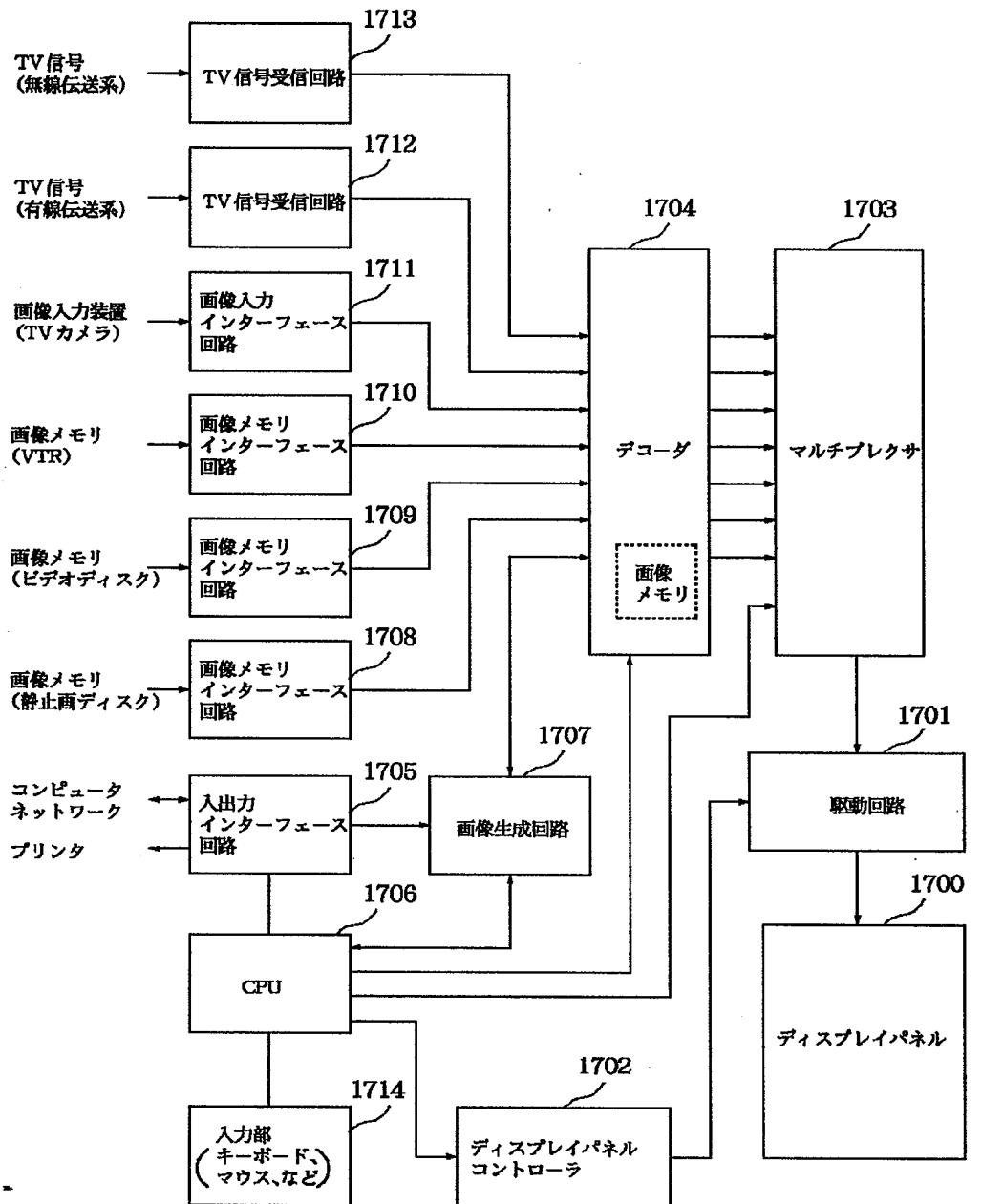
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C 07 F 3/06
15/00

識別記号

F I
C O 7 F 3/06
15/00

テーマコード（参考）

C
B

F ターム(参考) 4H048 AA05 AB92 VA20 VA30 VA56
VA66 VB30
4H050 AA03 AB76 AB78 AB91 AB92
WB13 WB14 WB21
5C031 DD09 DD19
5C036 EF01 EF06 EG02 EG12